BERICHTE

DER

DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

REDAKTEUR: J. MEISENHEIMER (im Felde).
REDAKTIONSFÜHRUNG i. V.: F. SACHS.

NEUNUNDVIERZIGSTER JAHRGANG.
(1916)

BAND II.

BERLIN.

EIGENTUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT
KOMMISSIONSVERLAG von R. FRIEDLÄNDER & SOHN.
N.W. KARLSTRASZE 11.
1917.

Inhaltsangabe zu Nr. 11/12.

Alphabetische Aufeinanderfolge der Autorennamen.

Inhaltsangabe zu Nr. 13.

Alphabetische Aufeinanderfolge der Autorennamen.

Inhaltsangabe zu Nr. 14.

Alphabetische Aufeinanderfolge der Autorennamen.

Inhaltsangabe zu Nr. 15/16.

Alphabetische Aufeinanderfolge der Autorennamen.

Inhaltsangabe zu Nr. 17.

Alphabetische Aufeinanderfolge der Autorennamen.

Beitragszahlung für 1917.

Alle Mitglieder, die ihren Mitgliedsbeitrag für 1917 noch nicht eingezahlt haben, werden auf den beiliegenden roten Zettel hingewiesen.

Die Geschäftsstelle.

Sitzung vom 26. Juni 1916.

Vorsitzender: Hr. H. Wichelhaus, Präsident.

Nachdem das Protokoll der Sitzung vom 22. Mai genehmigt ist, macht der Vorsitzende der Versammlung die folgende Mitteilung:

»Am 30. Mai 1916 verstarb in Charlottenburg der Geheime Regierungsrat Prof. Dr.

ADOLF FRANK

im 81. Lebensjahr.

Frank, der sich auf den verschiedensten technisch-chemischen Gebieten mit Erfolg versucht hat, gehört zu den ersten, welche die deutsche Kaliindustrie ins Leben riefen. Als 27-jähriger Chemiker kam er nach Staßfurt. Er lenkte dort besonders sein Augenmerk auf die beim Abräumen der Schächte herausgebrachten bitteren Salze. Rose und Rammelsberg hatten Kali- und Magnesiumgehalt dieser sogenannten Abraumsalze festgestellt. Der Oberberghauptmann Krug von Nidda hat den Wert der Kalisalze mit allem Nachdruck betont, aber der preußische Bergfiskus wollte die völlige Einstellung der Kalisalz-Förderung in Staßfurt anordnen. Da ein Antrag Franks, vom Staat eine Fabrik bauen zu lassen, abgelehnt wurde, richtete er auf eigene Faust eine der ersten Chlorkalium-Fabriken in Staßfurt ein. Die bisher als lästig empfundenen Salze wurden zu wertvollen Präparaten umgewandelt. 1865 lehrte Frank die fabrikmäßige Gewinnung von Brom aus diesen Salzen. Gleichzeitig begann er mit fortschrittlich gesinnten Landwirten Liebigs Lehren in die Praxis umzusetzen, Düngungsversuche mit dem Kalisalz anzustellen. 1865 wurden aus 4 Schächten nur etwa 1 Million Doppelzentner Kalisalze gefördert, jetzt deren rund 250 Millionen. 1899 gab Frank im Verein mit Caro der Landwirtschaft ein wertvolles Stickstoffdüngemittel, indem er die Luft bei hoher Temperatur auf Carbid einwirken ließ. Gerade in der jetzigen Kriegszeit hat das Frank-Carosche Verfahren eine erhöhte Bedeutung gewonnen. Ferner verdankt man dem Dahinge-

gangenen wertvolle Arbeiten über Cellulose und Leuchtgas. Im technisch-wissenschaftlichen Leben Groß-Berlins hat Frank stets bis an sein Lebensende eine hervorragende Rolle gespielt. Dementsprechend sind ihm auch mannigfache Ehrungen zuteil geworden.

Ich bitte, sich zum Andenken des Verstorbenen erheben zu wollen.«

Als außerordentliche Mitglieder sind aufgenommen:

Frl. Freudenthal, E., München;
Hr. Bommer, Max, München;
» Schudel, G., München;
» Dehn, Dr. E., Grünau-Falkenberg;
» Irineu, Dipl.-Ing. D., Berlin-Wilmersdorf;
» Müller, Dr. E. R., Breslau X;
Hr. Ohlsson, Erik, Lund (Schweden);
» Vorster, Dipl.-Ing. F., Köln-Marienburg;
» Wittka, Dr. F., Aussig a. E.;
» Wüest, H. M., Straßburg i. E.;
» Somieski, Dr. C., Berlin-Dahlem.

Als außerordentliche Mitglieder werden vorgeschlagen:

Hr. Adam, Hans, Richardstraße 1, Altona-Ottensen (durch O. Diels und K. Schleich);
» Doornkaat Koolman, Dr. C. ten, Kaiser-Friedrich-Str. 3, Charlottenburg
» Doornkaat Koolman, Fritz ten, Schulenburgstraße 65, Hermsdorf bei Berlin
(durch C. Brahm und B. Prager);
» Matievic, A., Viktringer Ring 9, Klagenfurt (durch B. Lepsius und F. Mylius);
» Staudacher, M., Mettmann bei Düsseldorf (durch O. Wallach und W. Borsche);
Frl. Krahmer, A., Ansbacherstr. 44/45, Berlin W 50 (durch W. Traube und F. Sachs).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

773. Kremann, R., Die Eigenschaften der binären Flüssigkeitsgemische Ein Beitrag zur Theorie der konzentrierten Systeme. Samml. chem. u. chem.-techn. Vorträge (Ahrens-Herz). Bd. 23. Stuttgart 1916.
1742. Klein, J., Chemie, Anorganischer Teil. Sammlung Göschen. Berlin und Leipzig 1915.
2317. Holleman, A. F., Einfache Versuche auf dem Gebiete der organischen Chemie. Leipzig 1916.

Für die Historische Sammlung sind von Hrn. H. Wichelhaus gestiftet worden:

3. Kekulé-Karrikatur.
4. O. N. Witt-Medaille.
5. Bernthsen-Medaille.
6. Berthelot-Medaille.
7. Bunsen-Medaille.
8. Fest-Zeichnung von Bannow auf H. Wichelhaus (1883)
9. Fest-Zeichnung von Bannow auf H. Wichelhaus (70. Geburtstag) 1912
10. Gruppen-Photographie: Internat. Kongreß, Berlin 1903
11. Gruppen-Photographie: Weltausstellung in Wien 1873
12. Porträt von Kekulé aus jüngeren Jahren

(8.–12. eingerahmt).

13. Heliogravüre von H. Wichelhaus.
14. Porträt von A. W. Hofmann aus jüngeren Jahren.

In der Sitzung wurden folgende Vorträge gehalten:

1. W. Traube: Über die sogenannten ozonsauren Alkalien. — Vorgetragen vom Verfasser.
2. W. Traube, W. Passarge und Alice Goodson: Zur Kenntnis der Verbindungen des zweiwertigen Chroms. — Vorgetragen von W. Traube.
3. W. Traube und J. Hoerenz: Über die Fluorsulfonsäure und ihre Salze. — Vorgetragen von W. Traube.

Der Vorsitzende: H. Wichelhaus.

Der Schriftführer: F. Mylius.

Mitteilungen.

159. H. Reisenegger: Technik und Unterricht.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 22. Mai 1916.)

M. H.! Wenn es mir heute erst möglich ist, mich in Ihrem Kreise vorzustellen, so bitte ich dies damit zu entschuldigen, daß ich nach so langjähriger Tätigkeit in der chemischen Industrie einige Zeit brauchte, um mich wieder in die Verhältnisse des akademischen Berufes einzuleben, und daß auch ganz besonders die Vorbereitung für

die mir gänzlich ungewohnte Tätigkeit des Unterrichtens meine Zeit voll in Anspruch nahm.

M. H.! Wer etwas übernimmt, was er nicht selbst geschaffen hat, ist in der Lage eines Erben, und in dieser befinde ich mich, denn hohes Vertrauen berief mich auf den Lehrstuhl und an das Institut, das Otto N. Witt vor 11 Jahren erbaut, eingerichtet und seit dieser Zeit bis zu seinem nur allzu frühen Tode geleitet hat. Witts Bedeutung ist in Wort und Schrift eingehend gewürdigt worden, und ich möchte nicht wiederholen, was allgemein bekannt geworden ist, auch möchte ich nicht auf die Bedeutung seiner wissenschaftlichen Arbeiten eingehen, denn auf diese hat bereits Noelting in ausgezeichneter Weise hingewiesen; ich möchte das betonen, was ich an Witt außerordentlich bewunderte, nämlich seine allgemeine naturwissenschaftliche Bildung und die Gabe, sein Wissen in Wort und Schrift in künstlerisch vollendeter Form mitzuteilen und für den Unterricht zu verwerten.

Witts Kenntnissen in Mineralogie, Zoologie und Botanik verdankt das Technisch-chemische Institut eine vorbildliche Sammlung von Naturprodukten, die dem Studierenden den Werdegang vom Rohstoff bis zum Fertigprodukt zeigt. Die Kenntnis dieser Stoffe ist für jeden Techniker von Wichtigkeit, denn letzten Endes ist jede gewerbliche und industrielle Tätigkeit eine Umformung oder Umwandlung der in der Natur vorkommenden Stoffe.

Und da an dieser Umarbeitung der Chemie ein erheblicher, wenn nicht der größte Anteil zukommt, so sorgte Witt auch für den chemischen Unterricht und die Forschung. Er wußte nur zu gut, daß, je verbreiteter chemische Kenntnisse sind, um so besser Gewerbe und Industrie gedeihen, und daß Deutschlands Überlegenheit im Frieden wie auch jetzt im Kriege zum guten Teil auf der Pflege der Wissenschaften und ihrer Anwendung in der Praxis beruht. Noch bei Ausbruch des Krieges erläuterte dies Witt in einem Aufsatze, betitelt »Die chemische Industrie und der Krieg«, und wie hätte Witt dem deutschen Vaterlande noch dienen und helfen können, hätte ihn uns nicht ein allzufrüher Tod aus der vollen Schaffenskraft entrissen. Schmerzlich empfindet das geistige Leben Deutschlands und insbesondere die Technische Hochschule den Heimgang dieses bedeutenden Mannes.

Das Erbe Witts anzutreten, ist nicht leicht für mich, und wenn mir auch eine 31-jährige technische Erfahrung zur Verfügung steht, die mir den Mut gab, die Berufung anzunehmen, so bin ich mir wohl bewußt, daß meine rein praktische Tätigkeit kein genügendes Äquivalent ist gegen die Vielseitigkeit von Witts Können und Wissen. Eingedenk der Worte Goethes: »Was du ererbt von deinen Vätern

hast, erwirb es, um es zu besitzen«, wird mein eifriges Bestreben sein, den Geist, aus dem heraus das Technisch-chemische Institut entstanden ist, zu erfassen, um im gleichen Geiste wirken und um Unterricht und Forschung den Forderungen der Zeit anpassen zu können. Diese Forderungen werden wir am besten beurteilen und werden ihnen am besten gerecht, wenn wir uns immer vor Augen halten, was ist der Wissenschaft und Technik gemeinsam und worin besteht der Unterschied.

Gemeinsam ist beiden, daß sie nach etwas Neuem suchen, denn das Sprichwort sagt: »Rast ich, so rost ich«.

Unterschiedlich ist das Ziel der Forschung. Die reine Wissenschaft sucht nach einer neuen Erkenntnis zunächst ohne Rücksicht auf eine nutzbringende Anwendung; die Technik sucht ebenfalls etwas Neues, aber mit der ausgesprochenen Absicht, daß das Forschungsergebnis ein wirtschaftliches Ziel hat.

Ist also das Forschen beiden gemeinsam, so muß der Techniker Art und Weise des Forschens lernen, und dies kann nur durch einen geordneten wissenschaftlichen Unterricht erfolgen, der demnach unbedingt die Grundlage für die Ausbildung jedes Technikers bleiben muß.

Nach meinen Erfahrungen halte ich für jeden Techniker ein gründliches Studium der Physik für unbedingt notwendig, und für den Chemiker sind gediegene Kenntnisse in der Physik der Schlüssel zum Verständnis jeder Apparatur und Maschine und bilden die Brücke zur verständnisvollen Zusammenarbeit mit dem Ingenieur.

Das eigentliche Fachstudium des Chemikers beginnt mit der anorganischen Chemie im weitesten Sinne, also mit Einschluß des analytischen, physikalischen und elektrochemischen Teiles, und schließt mit der organischen Chemie. Der Vortrag der Physik und dieser Wissenschaften müßte sich den mathematischen Kenntnissen anpassen, die man an einem deutschen Gymnasium erwerben kann. Im Anschluß an die Vorlesungen kämen dann die Übungen in den Laboratorien. Empfehlenswert ist für den Chemiker noch eine Einführung in Mineralogie und Geologie.

Nach dieser rein wissenschaftlichen Ausbildung kann sich erst der technisch-chemische Unterricht anschließen. Er soll, gestützt auf die wissenschaftliche Vorbildung, zunächst auf das, was die Chemie bis jetzt in Gewerbe und Industrie geleistet hat, sowie auf die voraussichtlichen Ziele der technischen Chemie speziell hinweisen und die Arbeitsmethoden schildern, wie aus den natürlichen Rohstoffen die verschiedensten materiellen Kulturbedürfnisse hergestellt werden.

Um den Unterricht anschaulicher zu gestalten, sind geeignete Experimente einzuschalten und insbesondere industrielle und gewerb-

liche Anlagen zu besichtigen. An solche Ausflüge dürften sich zweckmäßig Besprechungen über Sozialpolitik anschließen, wie über die Berufsgenossenschaften, Kranken- und Invaliden-Versicherung und besonders über die Vorschriften zur Verhütung von Unfällen und Gewerbekrankheiten. Auch wären zu erwähnen Produktion, Umsatz und Handel im In- und Auslande, sowie die Zoll- und Steuerverhältnisse.

Die Besprechung des Handels führt von selbst auf das kaufmännische Gebiet, und ich halte es für zweckmäßig, dem angehenden Techniker wenigstens das Wesen der Kalkulation, wie Material- und Unkosten, Amortisation usw., an einigen Beispielen klar zu machen, und ferner den Studierenden in das Wesen der Patentgesetzgebung einzuführen. Der Vorlesung entsprechend, müßten sich auch die Übungen im Laboratorium in Gebieten bewegen, welche ein technisches wirtschaftliches Interesse beanspruchen. Insbesondere ist großer Wert auf die Art des Arbeitens zu legen und auf den Hinweis, daß es für den Techniker nicht genügt, nur einen neuen Körper hergestellt zu haben, sondern daß er das Verfahren zur Herstellung desselben auch wirtschaftlich ausarbeitet, daß er eine sichere Bestimmung der Ausbeute vornimmt, und daß er untersucht, welches der einfachste und billigste Weg und die geeignetste Apparatur zur Herstellung des neuen Körpers ist.

Diese Vorstudien, »das Ausarbeiten«, bedürfen meistens einer Apparatur, welche vom Laboratoriums- zum Großbetrieb hinüberführt, und welche erlaubt, in kleinerem Maße das gewünschte Produkt herzustellen. Diese Versuchsapparate sind im allgemeinen den wirklichen, im Großbetrieb gebrauchten, nachgebildet und ermöglichen die Gewinnung von 5—10 kg Produkt, geben also für den Anfang genügend Material für Proben aller Art und lassen einen Rückschluß auf den Verlauf der Operationen im Großen zu. Ähnliche Apparate sind auch in den Versuchs-Färbereien eingeführt.

Das Technisch-chemische Institut besitzt eine Anzahl solcher Einrichtungen, doch bedürfen sie der Ergänzung und Erneuerung, insbesondere eines Anschlusses an einen bequemen Wärmeübertrager, den gespannten Dampf.

Ich möchte für die Art des Laboratoriums-Unterrichts als ein Beispiel anführen die Herstellung von reinem Eisessig (99 %), Schmp. 15°, aus technisch-essigsaurem Kalk und Schwefelsäure. Der Studierende lernt die Zerlegung der Calciumsalze organischer Säuren und die Destillation wasserhaltiger flüchtiger Substanzen, bei der die zu gewinnende Substanz einen höheren Siedepunkt als Wasser hat. Natürlich müßte der Apparat, in dem die Destillation vorgenommen wird, möglichst dem in der Technik gebrauchten angepaßt sein: diese Anpassung hat

aber ihre Schwierigkeiten, denn die Ausführung solcher Apparate ist an eine bestimmte Größe gebunden, wenn sie noch wirken sollen.

Ich habe die Absicht, falls die Mittel genehmigt werden, einen eigenen Versuchsraum einzurichten, in dem solche technische Apparate wie für Destillationen, ferner Filterpressen, Zentrifugen, Schmelz- und Druckkessel usw. so aufgestellt werden sollen, daß der Studierende auch mit ihnen arbeiten kann.

Diese Darlegungen entsprechen im großen und ganzen bereits der Ausbildung unserer Chemiker, und man sollte meinen, daß die so ausgebildeten Chemiker den an sie gestellten Anforderungen in der Technik voll entsprächen, und doch hört man Klagen über die Ausbildung derselben. Abgesehen von einzelnen Fällen, die sicherlich mehr von der Persönlichkeit selbst als von den Unterrichtsmitteln abhängig sind, halte ich nach meinen Erfahrungen die Klagen nicht für berechtigt.

Es ist richtig, es eignet sich nicht jeder Chemiker, der in die Technik tritt, für die verschiedensten Tätigkeiten im technischen Beruf. Der eine neigt mehr zu einer analytischen, der andere zur rein forschenden und wissenschaftlichen Untersuchung, der dritte hat einen ausgesprochenen Sinn für den Betrieb und ein technisches Gefühl, wieder ein anderer zieht die Propagandatätigkeit in ihren verschiedensten Formen vor, und diese Differenzierung bildet sich in großen Fabriken ganz von selbst.

Ich glaube, wenn wir an unserer bewährten Methode der wissenschaftlichen Ausbildung als Grundlage für jeden technischen Unterricht festhalten, daß die deutsche Industrie, insbesondere die chemische, auch späterhin an der Spitze der Welt marschieren wird trotz der Anstrengungen, die das Ausland machte und noch macht, um uns den Rang abzulaufen.

---

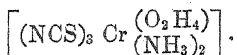
160. A. Werner: Über Trirhodanato-aquo-diammin-chrom.

[Experimentell bearbeitet von J. A. Siemssen.]

(Eingegangen am 3. Juni 1916.)

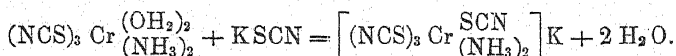
Im Jahre 1892 hat Otto Nordenskjöld durch Oxydation von tetrarhodanato-diamminchromisauren Salzen, $\left[Cr\begin{smallmatrix}(NH_3)_2\\(SCN)_4\end{smallmatrix}\right]R$ (Reineckes Salz), eine Verbindung von der Formel $Cr(NH_3)_2(SCN)_3 + 2H_2O$ dargestellt, die er Chromo-diammin-diaquo-rhodanid genannt hat. Nachdem durch eine von mir gemeinschaftlich mit G. Richter durchge-

führte Untersuchung die Konstitution der Verbindungsreihe von Reinecke klargelegt worden war, konnte auch die Verbindung von Nordenskjöld konstitutionell erkannt werden. Es ergab sich, daß ein Chromatom mit drei Rhodanresten und zwei Ammoniakmolekülen verbunden ist, und daß die sechste Koordinationsstelle durch ein Doppelwassermolekül eingenommen wird:

$$\left[(NCS)_3\, Cr \begin{matrix}(O_2H_4)\\(NH_3)_2\end{matrix}\right].$$

Die Annahme eines Doppelwassermoleküls, das nur eine Koordinationsstelle besetzt, ist in der damaligen Zeit, da die Konstitutionsverhältnisse der Koordinationsverbindungen erst in den Hauptzügen klargelegt waren, vielfach als willkürlich angesehen worden und begegnet vielleicht auch heute noch einigen Zweifeln.

Es schien mir deshalb von Wichtigkeit, für diese relativ einfache Verbindung mit einer Bisaquogruppe einen möglichst vollständigen Konstitutionsbeweis zu erbringen.

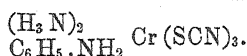
Dafür, daß die Bisaquogruppe nur eine Koordinationsstelle am Chrom besetzt, spricht in erster Linie die schon von Nordenskjöld festgestellte und von mir bestätigte Tatsache, daß bei der Einwirkung von Rhodankalium die beiden Wassermoleküle verdrängt und durch ein Molekül Rhodankalium ersetzt werden, im Sinne von folgender Gleichung:

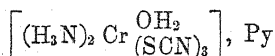
$$(NCS)_3\, Cr \begin{matrix}(OH_2)_2\\(NH_3)_2\end{matrix} + KSCN = \left[(NCS)_3\, Cr \begin{matrix}SCN\\(NH_3)_2\end{matrix}\right]K + 2\, H_2O.$$

Hierbei wird somit Reineckes Salz zurückgebildet. Es kann sich also nur noch darum handeln, einen Einblick in die Bindungsweise der beiden Wassermoleküle zu gewinnen. Dies ist in recht einfacher Weise möglich gewesen, indem festgestellt werden konnte, daß eines der beiden Wassermoleküle durch die verschiedensten Aminreste unter Bildung salzartiger Verbindungen ersetzt werden kann. Wir haben z. B. mit folgenden Aminen Salze darstellen können: Pyridin, Anilin, α-Picolin, Kollidin, Chinaldin, Brucin, Strychnin, Äthylendiamin und Piperidin.

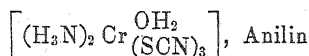
Die beiden letzten Verbindungen sind auch schon von Nordenskjöld erhalten, ihrer Natur nach aber nicht erkannt worden.

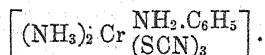
Die Darstellung der meisten Salze gelingt ohne jede Schwierigkeit, da sie schwer löslich sind und deshalb auf Zusatz der betreffenden Amine zur wäßrigen Lösung der Trirhodanatoverbindung in ziemlich reinem Zustande ausfallen. Nur beim Anilinsalz hat die Darstellung einige Schwierigkeiten bereitet, weil sich neben der den anderen Aminsalzen entsprechenden Verbindung ein neues Produkt

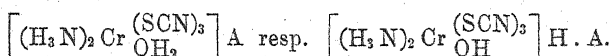
bildet, welches durch Eintritt von Anilin in das komplexe Molekül entsteht und der nachstehenden Formel entspricht:

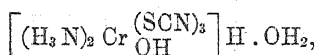
$$\begin{matrix}(H_3N)_2 \\ C_6H_5.NH_2\end{matrix} Cr\,(SCN)_3.$$

Behandelt man nämlich die gebildete Anilinverbindung mit Wasser, so geht nur ein Teil derselben in Lösung, und versetzt man diese Lösung mit Pyridin, so fällt die Pyridinverbindung:

$$\left[(H_3N)_2\,Cr \begin{matrix}OH_2 \\ (SCN)_3\end{matrix}\right], Py$$

aus, wodurch bewiesen wird, daß das Anilinsalz

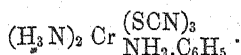
$$\left[(H_3N)_2\,Cr \begin{matrix}OH_2 \\ (SCN)_3\end{matrix}\right], Anilin$$

in Lösung gegangen ist. Der in Wasser unlösliche Rückstand entspricht der Zusammensetzung:

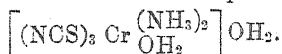
$$\left[(NH_3)_2\,Cr \begin{matrix}NH_2.C_6H_5 \\ (SCN)_3\end{matrix}\right].$$

Welche Bedeutung kommt nun den von uns gewonnenen salzartigen Verbindungen von Trirhodanatochrom für die Feststellung der Konstitution zu? Da die Aminreste durch Säuren sehr leicht aus den gewonnenen Salzen herausgenommen werden können, so kann diesen nur folgende Konstitution zukommen:

$$\left[(H_3N)_2\,Cr \begin{matrix}(SCN)_3 \\ OH_2\end{matrix}\right] A \quad resp. \quad \left[(H_3N)_2\,Cr \begin{matrix}(SCN)_3 \\ OH\end{matrix}\right] H.A.$$

Dementsprechend muß die ursprüngliche Verbindung folgender Konstitution entsprechen:

$$\left[(H_3N)_2\,Cr \begin{matrix}(SCN)_3 \\ OH\end{matrix}\right] H.OH_2,$$

d. h. sie ist die zugrunde liegende Säure resp. deren oxoniumsalzartige Verbindung mit Wasser. Daß dem an Chrom gebundenen Wassermolekül die Fähigkeit zukommt, ein Wasserstoffatom als Säure-Wasserstoffatom zu betätigen, entspricht vollkommen dem neuerdings vielfach nachgewiesenen Verhalten solcher Wassermoleküle.

Die wasserfreie Anilinverbindung ist durch Substitution des am Chrom gebundenen Wassermoleküls durch Anilin entstanden, im Sinne von folgender Konstitutionsformel:

$$(H_3N)_2\,Cr \begin{matrix}(SCN)_3 \\ NH_2.C_6H_5\end{matrix}.$$

Durch vorliegende Untersuchung hat somit die Frage nach der Konstitution des Chrom-diammin-diaquorhodanids ihre Erledigung gefunden.

Darstellung von Trirhodanato-aquo-diammin-chrom, $\left[(NCS)_3\,Cr\,{(NH_3)_2 \atop OH_2}\right]OH_2$.

Dieses Salz wird nach folgendem Verfahren dargestellt, wobei aus 30 g Reineckeschem Salz 5 g Trirhodanato-aquo-diamminchrom erhalten werden können.

10 g Natriumsuperoxyd werden nach und nach in 30 ccm durch Zugabe von 20 g Eis abgekühlte, konzentrierte Salzsäure vom spez. Gew. 1.190, welche sich zweckmäßig in einem von außen durch eine Kältemischung (Eis und Kochsalz) gekühlten Becherglas befinden, eingetragen. Man erhält auf diese Weise eine starke Lösung von Wasserstoffsuperoxyd, die sogleich in einen $^1/_2$ l fassenden Erlenmeyer-Kolben, in dem sich 10 g reines, umkrystallisiertes Salz von Reinecke befinden, gegeben werden. Die Reaktion beginnt gewöhnlich momentan unter lebhafter Cyanwasserstoff-Entwicklung. Eine Kühlung des Kolbens ist nicht nötig, da eine Verharzung des Oxydationsproduktes nie beobachtet wurde. Nach $^1/_2$ Stunde saugt man von ausgeschiedenem, unzersetztem Reineckeschem Salz ab. Das Filtrat wird an einem luftigen Ort bei gewöhnlicher Temperatur der Verdunstung überlassen. Schon nach 10 Minuten beginnt die Ausscheidung des Salzes. Sobald sich am Boden der Schale Kochsalzwürfel absetzen, wird das Salz abgesaugt und auf einer Tonplatte im Vakuumexsiccator getrocknet. Zur Trennung von beigemengtem Kochsalz löst man das Salz in wenig Alkohol auf, filtriert die Lösung und läßt das Filtrat im Vakuum vollständig eindunsten. Zur Reinigung krystallisiert man den Rückstand aus der etwa fünffachen Menge 30—40° warmem Wasser um, in welchem das Salz außerordentlich leicht löslich ist. Man erhält es in Form mehrere Millimeter großer Krystalle.

Brucinsalz, $[Cr(NH_3)_2(HO)(SCN)_3]H$, Brucin.

Die Darstellung dieses Salzes wurde folgendermaßen ausgeführt. Eine konzentrierte wäßrige Lösung des Trirhodanids wurde unter Umrühren mit einer konzentrierten alkoholischen Brucinlösung versetzt. Dabei fiel ein hellrotes Salz aus, das im Überschuß löslich ist. Es wurde wiederholt mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet.

0.1044 g Sbst.: 0.0117 g Cr_2O_3. — 0.1063 g Sbst.: 13.8 ccm N (23°, 731 mm). — 0.0982 g Sbst.: 0.1052 g $BaSO_4$.

Für obige Formel: Ber. Cr 7.68, N 14.59, S 14.29.
Gef. » 7.67, » 14.40, » 14.43.

Pyridinsalz, $[Cr(NH_3)_2(HO)(SCN)_3]H$, Pyridin.

Dieses Salz wurde wie das Brucinsalz dargestellt. Es mußte wiederholt mit Wasser ausgewaschen werden, um den Pyridinüberschuß zu entfernen.

Es stellt ein schwach perlmutterglänzendes, aus kleinen Blättchen bestehendes Krystallpulver dar.

0.1040 g Sbst.: 0.0225 g Cr_2O_3. — 0.1039 g Sbst.: 0.0221 g Cr_2O_3. — 0.1498 g Sbst.: 32.0 ccm N (21°, 730 mm). — 0.1242 g Sbst.: 0.2418 g $BaSO_4$.

Für obige Formel: Ber. Cr 14.56, N 23.53, S 26.88.
Gef. » 14.77, 14.58, » 23.50, » 26.73.

In ganz gleicher Weise wurden das Strychnin-, α-Picolin-, α-Kollidin- und Chinaldinsalz gewonnen. Amylamin-, Benzylamin- und Anisidinsalz konnten nicht erhalten werden. Über die physikalischen Eigenschaften der Salze ist nichts besonderes auszusagen; sie werden alle als mikrokrystallinische, in Wasser unlösliche, rosarote bis blaurote Pulver gewonnen. Über die erhaltenen Analysendaten orientiert folgende Zusammenstellung:

0.1044 g Sbst.: 0.0126 g Cr_2O_3. — 0.1284 g Sbst.: 0.1477 g $BaSO_4$.

$[Cr(NH_3)_2(H_2O)(SCN)_3]$, Strychnin: Ber. Cr 8.49, S 15.69.
Gef. » 8.48, » 15.80.

α-Picolinsalz. 0.1841 g Sbst.: 0.0380 g Cr_2O_3. — 0.0901 g Sbst.: 18.6 ccm N (22°, 720 mm).

$[Cr(NH_3)_2(H_2O)(SCN)_3]$, Picolin: Ber. Cr 14.03, N 22.64.
Gef. » 14.13, » 22.63.

α-Kollidinsalz. 0.1067 g Sbst.: 0.0204 g Cr_2O_3. — 0.1079 g Sbst.: 20.6 ccm N (22°, 726 mm).

$[Cr(NH_3)_2(H_2O)(SCN)_3]$, Kollidin: Ber. Cr 13.03, N 21.06.
Gef. » 13.09, » 21.10.

Chinaldinsalz. 0.1038 g Sbst.: 0.0188 g Cr_2O_3 — 0.1380 g Sbst.: 24.9 ccm N (21°, 728 mm).

$[Cr(NH_3)_2(H_2O)(SCN)_3]$, Chinaldin: Ber. Cr 12.35, N 19.95.
Gef. » 12.40, » 20.11.

Anilinsalz, $[Cr(NH_3)_2(H_2O)(SCN)_3]$, Anilin.

Das Anilinsalz wurde nach der Vorschrift von Nordenskjöld[1]) dargestellt. Man setzt zu 1.8 g Anilin eine Lösung von 3 g Trirhodanid in Wasser. Nach einiger Zeit beginnt schon eine Krystallausscheidung, die nach einer Stunde beendet ist. Die ganze Lösung ist dann zu einem Krystallbrei erstarrt, den man abfiltriert, abpreßt und mit wenig Benzol wäscht, um den Überschuß von Anilin zu entfernen. Das Salz stellt ein hellrotes, fein krystallinisches Pulver dar. Die Analysen des Salzes zeigten, daß wahrscheinlich ein Gemisch verschiedener Salze vorlag.

---

[1]) Z. a. Ch. 1, 129 [1892].

Für obige Formel: $[Cr(NH_3)_2(SCN)_3OH_2]$, Anilin

Ber. Cr 14.03, N 22.64.

Gef. » 11.54, 11.62, 11.46, 11.48, » 21.82, 21.93.

Nachdem das Anilinsalz nochmals mit Benzol gut gewaschen worden war, ergaben sich folgende Analysenwerte:

0.1141 g Sbst.: 0.0260 g Cr_2O_3. — 0.1021 g Sbst: 0.0233 g Cr_2O_3. — 0.1082 g Sbst.: 20.6 ccm N (18°, 720 mm).

Für obige Formel: Ber. Cr 14.03, N 22.64.

Gef. » 15.61, 15.63, » 21.47.

Es wurde nun gefunden, daß bei der Behandlung des Salzes mit Wasser ein Teil in Lösung geht, während ein anderer Teil ungelöst bleibt. Beim Versetzen der entstandenen wäßrigen Lösung mit Pyridin fiel ein hellrotes krystallinisches Pulver aus, welches sich als identisch mit dem schon beschriebenen Pyridinsalz erwies.

0.1061 g Sbst.: 0.0234 g Cr_2O_3. — 0.1186 g Sbst.: 24.8 ccm N (24°, 736 mm).

$[Cr(NH_3)_2H_2O(SCN)_3]$, Pyridin. Ber. Cr 14.56, N 23.50.

Gef. » 14.75, » 23.52.

Der in Wasser unlösliche Teil des Salzes ergab folgende Analysenresultate:

0.1056 g Sbst.: 0.0226 g Cr_2O_3. — 0.1118 g Sbst.: 0.0238 g Cr_2O_3. — 0.1045 g Sbst.: 21.8 ccm N (21°, 728 mm).

$[Cr(NH_3)_2C_6H_5.NH_2(SCN)_3]$. Ber. Cr 14.75, N 23.74.

Gef. » 14.65, 14.58, » 23.52.

Der Rückstand ist somit Anilino-diammin-trirhodanato-chrom. Es wurde versucht, das Salz durch Oxydation abzubauen, jedoch waren sämtliche Versuche mit Brom, Wasserstoffsuperoxyd, (3 % und 30 %), sowie mit Chlor erfolglos.

Bei längerem Aufbewahren zersetzt sich das Salz.

Zürich, Universitätslaboratorium, Mai 1916.

161. H. Stoltzenberg: Ein Beitrag zur Kenntnis krystallwasserstoffsuperoxyd-haltiger Verbindungen.

(Eingegangen am 3. Juni 1916.)

Verbindungen mit Krystallwasserstoffsuperoxyd sind unbeständig und zerfallen nach einiger Zeit in den Träger, Wasser und Sauerstoff. Der die Krystalle umhüllende Wasserstoffsuperoxyd-Dampf unterliegt einer steten Aufspaltung. Da eine Verringerung des Dampfdruckes in den Krystallen zu beständigeren Körpern führen muß, versuchte ich, isomorphe Mischungen krystallwasserstoffsuperoxyd-haltiger Körper darzustellen. Bisher gelang es mir aber nicht, isomorphe wasserstoffsuperoxydhaltige Substanzen aufzufinden. Harnstoff und alkylierte Harnstoffe, die für sich isomorphe Gemische zu liefern schienen, gaben solche nicht auf Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd. Die Versuche führten zur Herstellung weiterer Krystallverbindungen: Harnstoff-Natriumchlorid + ½ Mol. Wasserstoffsuperoxyd, 5 Biuret + 1 Mol. Wasserstoffsuperoxyd, Allantoinsäure + 3 Mol. Wasserstoffsuperoxyd und zu Betrachtungen über die Möglichkeit der Gewinnung von Wasserstoffsuperoxydverbindungen.

Es scheint, daß die Aminogruppe eine wesentliche Rolle bei der Anheftung des Wasserstoffsuperoxyd-Moleküls spielt. Werden im Harnstoff Wasserstoffatome alkyliert (Monomethyl-, *symm.* Dimethylharnstoff) oder acetyliert (Acetylharnstoff), so verschwindet die Fähigkeit zur Addition. Unter den Ureiden fand ich bei Parabansäure im Gegensatz zu Tanatars Angabe[1]) keine Wasserstoffsuperoxyd-Verbindung, bei Alloxan stets einen Gehalt von 2 %, bei Allantoin kein Wasserstoffsuperoxyd. Die Ursäure Allantoinsäure hingegen addierte drei Moleküle Wasserstoffsuperoxyd.

Experimenteller Teil.

1. Harnstoff-Natriumchlorid-Wasserstoffsuperoxyd, $CO(NH_2)_2, NaCl, \frac{1}{2} H_2O_2$.

D. 6 g Harnstoff und 5.9 g Natriumchlorid wurden in 25 ccm Wasser gelöst und nach Zusatz von 30 g 30-proz. Wasserstoffsuperoxydlösung bei etwa 45° an der Luft eingedunstet. Zur Analyse wurde die Substanz in wenig Wasser gelöst, schnell eine Lösung von 2 g Kaliumjodid in 50 ccm Wasser und 10 ccm konzentrierter Chlorwasserstoffsäure zugesetzt und das ausgeschiedene Jod mit einer $^1/_{10}$-*n*. Natriumthiosulfatlösung (log F 0.9864) titriert.

[1]) Ж. 40, 376 (C. 1908, II, 583).

0.2728 g Sbst. verbrauchten 19.38 ccm Thiosulfatlösung. — 0.3224 g Sbst. verbrauchten 21.45 ccm Thiosulfatlösung.

$CO(NH_2)_2, NaCl, \frac{1}{2}H_2O_2$. Ber. H_2O_2 11.14. Gef. H_2O_2 12.08, 11.65.

2. Biuret-Wasserstoffsuperoxyd, $(C_2H_5N_3O_2)_5 + H_2O_2$.

D. 1.5 g Biuret wurden in Wasser durch Erwärmen gelöst und 10 g 30-proz. Wasserstoffsuperoxyd zugesetzt. Nach eintägigem Stehen war die Biuretverbindung fast völlig ausgefallen.

0.1201 g Sbst. verbrauchten 4.49 ccm Thiosulfatlösung. — 0.1455 g Sbst. verbrauchten 6.38 ccm Thiosulfatlösung.

$(C_2H_5N_3O_2)_5 + H_2O_2$. Ber. H_2O_2 6.60. Gef. H_2O_2 6.16, 7.22.

3. Alloxan-Wasserstoffsuperoxyd, $(C_4H_2N_2O_4)_{10} + H_2O_2$.

D. 5 g Alloxan wurden in 30 ccm Wasser gelöst und 10 g 30-proz. Wasserstoffsuperoxyd zugesetzt.

0.1859 g Sbst. verbrauchten 2.3 ccm Thiosulfatlösung. — 0.2373 g Sbst. verbrauchten 3.7 ccm Thiosulfatlösung. — 0.0823 g Sbst. verbrauchten 1.2 ccm. — 0.1998 g Sbst. verbrauchten 3.3 ccm.

$(C_4H_2N_2O_4)_{10} + H_2O_2$. Ber. H_2O_2 2.40. Gef. H_2O_2 2.04, 2.57, 2.40, 2.72.

4. Allantoinsäure-Wasserstoffsuperoxyd, $C_4H_8N_4O_4 + 3H_2O_2$.

D. 2 g Allantoinsäure wurden in 20 ccm Wasser gelöst und 10 g 30-proz. Wasserstoffsuperoxyd zugesetzt.

0.3413 g Sbst. verbrauchten 74.62 ccm Thiosulfatlösung.

$C_4H_8N_4O_4 + 3H_2O_2$. Ber. H_2O_2 36.70. Gef. H_2O_2 36.00.

Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl: 0.6220 g Sbst. verbrauchten 9.2 ccm $\frac{1}{10}$-*n*. HCl, entspr. 20.77 % N. Ber. N 20.13.

---

162. Gerhard Grüttner und Erich Krause: Gemischte Bleitetraalkyle vom Typus $(R^1)_2Pb(R^2)_2$. 3. Mitteilung über organische Bleiverbindungen.

[Aus dem Anorg. Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 14. Juni 1916.)

Vor einiger Zeit[1]) berichteten wir über die Darstellung gemischter Bleitetraalkyle vom Typus $(R^1)_3PbR^2$ aus Trialkyl-bleihalogeniden und Alkyl-magnesiumhalogeniden. Da nach unsern letzten Untersuchungen[2]) auch die Dialkyl-bleidihalogenide leicht zugänglich sind,

---

[1]) B. 49, 1125 [1916]. [2]) B. 49, 1415 [1916].

haben wir aus diesen mit Hilfe von Alkyl-magnesiumhalogeniden gemischte Bleitetraalkyle des bisher nicht bekannten Typus $(R^1)_2Pb(R^2)_2$ dargestellt.

Während die Trialkyl-bleihalogenide sämtlich in warmem Äther leicht löslich sind und sich deshalb mit Grignards Reagens leicht und vollständig umsetzen, selbst wenn sie in Form derber Krystalle angewendet werden, ist dies bei den Dialkyl-bleidihalogeniden nicht der Fall. Diese sind in Äther so gut wie unlöslich und zeigen, als trocknes Pulver in die Magnesiumverbindung eingetragen, starke Neigung, zu Körnern zusammenzubacken, deren Reaktionsträgheit vielstündiges Kochen erforderlich machen würde. Da nun aber die Dihalogen-blei-dialkyle, besonders die Bromide, schon in Berührung mit siedendem Äther unter Abgabe ihrer organischen Bestandteile langsam in Halogenblei[1]) übergehen, wird hierbei das Endprodukt in höchst unerwünschter Weise durch einfache Bleitetraalkyle und in den meisten Fällen noch durch die die Aufarbeitung sehr erschwerenden ungesättigten Bleialkyle verunreinigt.

Diese Schwierigkeiten lassen sich vermeiden, wenn man die Dialkyl-bleidihalogenide in besonders reaktionsfähige Form bringt.

Bei der Verwendung von Dimethyl-bleidichlorid oder Bromid wurde das bei ihrer Darstellung direkt ausfallende, äußerst feine Pulver auf der Nutsche unter peinlichster Vermeidung des Trockensaugens mit kaltem Essigester bis zum Verschwinden der Halogenfarbe und dann mit absolutem Äther bis zur Verdrängung des Essigesters gewaschen. Die Masse wurde dann sofort mit absolutem Äther zu einem dünnen Brei angerührt; eine Gehaltsbestimmung des Breies erübrigt sich, weil, wie wir gezeigt haben, die Halogenisierung des Tetramethylbleies quantitativ verläuft. In diesem Zustande läßt sich das Dimethyl-bleidichlorid mehrere Wochen aufbewahren, ohne seine ausgezeichnete Reaktionsfähigkeit einzubüßen, nicht aber das Bromid, das unmittelbar nach seiner Darstellung verbraucht werden muß. Einmal trocken geworden, können die Verbindungen zu Umsetzungen mit Magnesium-halogenalkylen nicht mehr verwendet werden.

Genau in gleicher Weise kann auch das Diäthyl-bleidichlorid — die Verwendung des Dibromids ist wegen seiner geringen Beständigkeit unzweckmäßig — in reaktionsfähigem Zustand erhalten werden; doch ist es hier günstiger, das Rohprodukt nach scharfem Absaugen aus Alkohol umzukrystallisieren, die feinen Krystallblättchen mit Äther zu waschen, im Vakuum-Dunkelexsiccator aufzubewahren

---

[1]) Nur das Dimethyl-bleidichlorid ist unter diesen Bedingungen beständig.

und erst unmittelbar vor der Verwendung mit Äther zu einem Brei anzurühren. Über 8 Tage altes Diäthyl-bleidichlorid ist wegen seines geringen Bleichloridgehaltes zu Umsetzungen nicht mehr brauchbar.

Bei Einhaltung dieser Versuchsbedingungen ist die Reaktion der Dichloride mit Magnesiumhalogenalkyl, das zweckmäßig in $1^1/_2$—2-facher berechneter Menge angewandt wird, in wenigen Minuten beendet; doch empfiehlt es sich, einige Zeit zum Sieden zu erhitzen.

Die Eigenschaften der gemischten Dialkyl-bleidialkyle sind vollkommen analog denen der kürzlich beschriebenen Trialkyl-bleialkyle. Bemerkenswert ist, daß sogar das hochsiedende Diäthyl-diisoamyl-blei unter 13 mm Druck vollkommen unzersetzt und ohne jede Bleiabscheidung destilliert, wodurch unsere früher[1]) geäußerte Ansicht, die häufig beobachtete Zersetzlichkeit der organischen Bleiverbindungen rühre von Verunreinigungen durch ungesättigte Bleialkyle her, eine neue Stütze erhält.

Experimentelles.

Dimethyl-blei-dialkyle.

Dimethyl-diäthyl-blei, $(CH_3)_2Pb(C_2H_5)_2$

kann aus Äthylmagnesiumbromid und Dimethyl-bleidichlorid dargestellt werden, doch ist die Umsetzung zwischen Methylmagnesiumbromid und Diäthyl-bleidichlorid vorzuziehen. Die Verbindung wird deshalb unter den Diäthylbleidialkylen beschrieben werden.

Dimethyl-di-*n*-propyl-blei, $(CH_3)_2Pb(n\text{-}C_3H_7)_2$.

In 0.4 Mol. *n*-Propylmagnesiumchlorid in absolutem Äther wird 0.1 Mol. Dimethylbleidichlorid, zu einer dünnen Milch mit absolutem Äther verrieben, unter lebhaftem Rühren ohne Kühlung eingegossen. Bei richtig geleiteter Operation dürfen nur ganz unwesentliche Mengen unangegriffen bleiben. Nach 15 Minuten langem Sieden unter ständigem Schütteln wird von etwa unangegriffenem Dichlorid abgegossen und noch 1 Stunde im Wasserbade lebhaft gekocht.

Die nach dem Zersetzen mit Wasser abgehobene und gewaschene Ätherlösung hinterläßt beim Abdestillieren über Chlorcalcium ein vollkommen farbloses Öl. Beim Destillieren[2]) unter 13 mm Druck geht die Hauptmenge zwischen 75° und 80° über, die beim nochmaligen Destillieren Sdp.$_{13}$ 77—78° (unkorr.) zeigt. Ausbeute 70 % der Theorie. Farbloses Öl.

---

[1]) l. c.

[2]) Bei allen über 75° siedenden Verbindungen wurde die Destillation im Wasserstoffstrom ausgeführt.

War die Beschaffenheit des Dimethyl-bleidichlorids derart, daß die Umsetzung nicht so gut wie augenblicklich verläuft, so ist die Aufarbeitung des Rohproduktes zwecklos, weil erst nach mehrmaligem verlustreichen Fraktionieren ein konstanter Siedepunkt zu erzielen ist.

0.4585 g Sbst.: 0.4976 g CO_2, 0.2636 g H_2O. — 0.3540 g Sbst.: 0.3300 g $PbSO_4$.

$C_8H_{20}Pb$ (323.26). Ber. C 29.70, H 6.24, Pb 64.07.
Gef. » 29.60, » 6.43, » 63.68.

0.2170 g Sbst. in 17.6 g C_6H_6: 0.194° Gefrierpunktserniedrigung.
Mol.-Gew. Ber. 323. Gef. 324.

$Sdp._{13mm}$ = 77—78° (unkorr.). — $d_4^{24.4^0}$ = 1.6230. — $n_D^{23.1^0}$ = 1.5062. — $n_F - n_C$ = 0.01679.

Dimethyl-di-*i*-butyl-blei, $(CH_3)_2Pb(iso\text{-}C_4H_9)_2$.

Genau wie Dimethyl-dipropyl-blei in einer Ausbeute von 70 % der Theorie erhalten. Farbloses Öl.

0.7010 g Sbst.: 0.8782 g CO_2, 0.4366 g H_2O.

$C_{10}H_{24}Pb$ (351.29). Ber. C 34.16, H 6.89, Pb 58.95.
Gef. » 34.17, » 6.97, » —.

$Sdp._{13mm}$ = 95.5—96° (unkorr.). — $d_4^{20.6^0}$ = 1.5042. — $n_D^{20.4^0}$ = 1.5023. — $n_F - n_C$ = 0.01585.

Dimethyl-di-*i*-amyl-blei, $(CH_3)_2Pb(iso\text{-}C_5H_{11})_2$.

Genau wie Dimethyl-dipropyl-blei in einer Ausbeute von 75 % der Theorie erhalten. Farbloses Öl.

0.4979 g Sbst.: 0.6880 g CO_2, 0.3469 g H_2O.

$C_{12}H_{28}Pb$ (379.32). Ber. C 37.96, H 7.44, Pb 54.60.
Gef. » 37.69, » 7.80, » —.

$Sdp._{13mm}$ = 122—123° (unkorr.). — $d_4^{20.0^0}$ = 1.4302. — $n_D^{20^0}$ = 1.5005. — $n_F - n_C$ = 0.01485.

Diäthyl-blei-dialkyle.

Diäthyl-dimethyl-blei, $(C_2H_5)_2Pb(CH_3)_2$.

In 0.3 Mol. Methylmagnesiumchlorid in absolutem Äther wird 0.1 Mol. aus Alkohol krystallisiertes Diäthyl-bleidichlorid, mit absolutem Äther zu einem dünnen Brei aufgeschlämmt, langsam unter sehr kräftigem Schütteln eingetragen. Unter lebhafter Reaktion, die man nicht durch Kühlen mäßigt, erfolgt rasch Lösung. Man gibt erst dann mehr Dichlorid zu, wenn alles umgesetzt ist. Nach Beendigung des Eintragens wird 2 Stunden im Wasserbade gekocht und mit Wasser zersetzt. Die abgehobene und mit Wasser gewaschene Äther-

lösung hinterläßt beim Abdestillieren über Chlorcalcium das Diäthyl-dimethyl-blei als farbloses Öl, das schon bei der ersten Destillation unter vermindertem Druck größtenteils beim richtigen $Sdp._{18mm}$ 54° (unkorr.) übergeht. Ausbeute 75 % der Theorie.

0.3798 g Sbst.: 0.3375 g CO_2, 0.1902 g H_2O. — 0.1151 g Sbst.: 0.1180 g $PbSO_4$.

C_6H_{16} (295.23). Ber. C 24.39, H 5.46, Pb 70.15.
Gef. » 24.24, » 5.60, » 70.03.

$Sdp._{13mm}$ = 51° (unkorr.). — $d_4^{20°}$ = 1.7906. — $n_D^{20°}$ = 1.5177. — $n_F - n_C$ = 0.01785.

Diäthyl-di-*n*-propyl-blei, $(C_2H_5)_2Pb(n\text{-}C_3H_7)_2$.

Genau wie Diäthyl-dimethyl-blei in einer Ausbeute von 85 % der Theorie erhalten. Farbloses Öl.

0.2047 g Sbst.: 0.2550 g CO_2, 0.1308 g H_2O. — 0.1882 g Sbst.: 0.1628 g $PbSO_4$.

$C_{10}H_{24}Pb$ (351.29). Ber. C 34.16, H 6.89, Pb 58.95.
Gef. » 33.97, » 7.15, » 59.09.

0.3942 g Sbst. in 17.4 g C_6H_6: 0.325° Gefrierpunktserniedrigung.
Mol.-Gew. Ber. 351. Gef. 356.

$Sdp._{13mm}$ = 105° (unkorr.) — $d_4^{25°}$ = 1.5285. — $n_D^{25°}$ = 1.5127. — $n_F - n_C$ = 0.01654.

Diäthyl-di-*i*-butyl-blei, $(C_2H_5)_2Pb(iso\text{-}C_4H_9)_2$.

Genau wie Diäthyl-dimethyl-blei in einer Ausbeute von 90 % der Theorie erhalten. Farbloses Öl.

0.1179 g Sbst.: 0.1622 g CO_2, 0.0785 g H_2O. — 0.1157 g Sbst.: 0.0925 g $PbSO_4$.

$C_{12}H_{28}Pb$ (379.32). Ber. C 37.96, H 7.44, Pb 54.60.
Gef. » 37.52, » 7.45, » 54.61.

$Sdp._{13mm}$ = 124° (unkorr.) — $d_4^{22.0°}$ = 1.4455. — $n_D^{22.0°}$ = 1.5081. — $n_F - n_C$ = 0.01564.

Diäthyl-di-*i*-amyl-blei, $(C_2H_5)_2Pb(iso\text{-}C_5H_{11})_2$.

Genau wie Diäthyl-dimethyl-blei in einer Ausbeute von 95 % der Theorie erhalten. Farbloses Öl.

0.2929 g Sbst.: 0.4420 g CO_2, 0.2100 g H_2O.

$C_{14}H_{32}Pb$ (407.36). Ber. C 41.24, H 7.92, Pb 50.84.
Gef. » 41.16, » 8.02, » —.

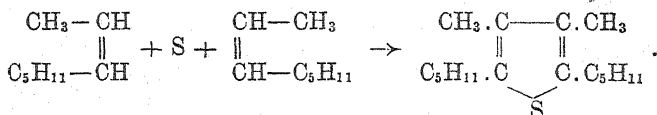
$Sdp._{13mm}$ = 142°. — $d_4^{20°}$ = 1.3757. — $n_D^{20°}$ = 1.5041. — $n_F - n_C$ = 0.01473.

163. Walter Friedmann: Einwirkung von Schwefel auf Octylen unter Druck.

(Eingegangen am 21. Juni 1916.)

In einer früheren Mitteilung[1]) wurde gezeigt, daß bei der Einwirkung von Schwefel auf *n*-Octan unter Druck die Thiophen- und Thiophthen-Derivate $C_8H_{12}S$ und $C_8H_8S_2$ gebildet werden. Die gleichen, mit Octylen angestellten Versuche lieferten kein klares Bild, solange mit einem aus *n*-Octyljodid hergestellten Octylen gearbeitet wurde. Als dann Caprylen (Methyl-*n*-amyl-äthylen) zu weiteren Versuchen verwandt wurde, gelang es, einige Reaktionsprodukte analysenrein zu erhalten. Bei diesen Versuchen konnten die gleichen Thiophen- und Thiophthen-Derivate $C_8H_{12}S$ und $C_8H_8S_2$ isoliert werden; ersteres entsteht in einer Ausbeute von ca. 20%, während letzteres in noch geringeren Mengen gebildet wird als beim Octan.

Die mit Olefinbenzolen gemachte Erfahrung, daß zwei Olefinmoleküle mit Schwefel unter Bildung von Thiophen-Derivaten zusammentreten, scheint auch für das aliphatische Olefin Caprylen zuzutreffen. Der Bildung des Dimethylthiophens aus Styrol[2]) und des Thionessals[3]) aus Stilben entsprechend, besteht beim Caprylen die Bildungsmöglichkeit für ein Dimethyl-diamyl-thiophen:

$$\begin{array}{c} CH_3-CH \\ \| \\ C_5H_{11}-CH \end{array} + S + \begin{array}{c} CH-CH_3 \\ \| \\ CH-C_5H_{11} \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} CH_3.C \text{---} C.CH_3 \\ \| \qquad \| \\ C_5H_{11}.C \quad C.C_5H_{11} \\ \diagdown \diagup \\ S \end{array}.$$

In der Tat gelang es, eine Verbindung $C_{16}H_{28}S$ unter den Produkten der Einwirkung des Schwefels auf Caprylen zu isolieren, und zwar in einer Ausbeute von ca. 10%. Dieser Körper gibt allerdings weder mit Isatin noch mit Phenanthrenchinon die Thiophenreaktion. Gegen die Annahme, ihn als Sulfid aufzufassen, spricht sein Unvermögen, mit Halogenalkyl zu Doppelverbindungen zusammenzutreten; ferner spricht gegen diese Auffassung der Befund, daß der Schwefel auch bei sehr langem Kochen mit alkoholischer Natronlauge nicht abspaltbar ist; ebensowenig geht beim Destillieren über metallischem Natrium eine Veränderung mit dem Körper vor sich, so daß der Schwefel thiophenartig gebunden zu sein scheint. Das Ausbleiben der Farbenreaktion dürfte seine Erklärung in dem Umstande finden, daß sämtliche Kernwasserstoffe substituiert sind, in welchem Fall auch beim Tetramethylthiophen die Farbstoffbildung nicht eintritt[4]).

---

[1]) B. **49**, 1344 [1916]. [2]) B. **28**, 891 [1895].
[3]) B. **24**, 1456 [1891].
[4]) V. Meyer und P. Jacobson, II. Bd., III, S. 119.

Als weiteres Reaktionsprodukt wurde eine Verbindung $C_{24}H_{38}S_2$ isoliert. Das Nächstliegende wäre, diesen Körper als Disulfid aufzufassen; dem widersprach sein Verhalten beim Erhitzen mit Kaliumsulfid, wobei es nicht gelang, ihn in ein Mercaptan überzuführen. Die Entstehung dieser Verbindung könnte durch Zusammentritt von 1 Mol. $C_8H_{12}S$ und 1 Mol. $C_{16}H_{28}S$ in ähnlicher Weise erfolgen, wie die Bildung von Dibenzyl aus Toluol[1]) oder von den Dinaphthyläthanen bei der Einwirkung von Schwefel auf Methylnaphthalin[2]) vor sich geht. Der »aromatische Charakter« der Thiophenverbindungen dürfte zur Genüge die gleiche Neigung zum Zusammenschlusse zweier Ringsysteme mittels der Seitenketten zu einem neuen Molekül erklären, wobei in diesem Fall ein durch Zusammentreten von $C_8H_{12}S$ und $C_{16}H_{28}S$ gebildeter Körper $C_{24}H_{38}S_2$ erhalten wurde.

Schließlich soll noch erwähnt werden, daß besonders bei den Versuchen mit Octylen aus *n*-Octyljodid häufig wasserstoffreichere Verbindungen erhalten wurden, die eher für die Formeln $C_8H_{16}S$, $C_{16}H_{32}S$, $C_{24}H_{42}S_2$ sprachen. Die Klärung dieser Verhältnisse soll noch weiter angestrebt werden; immerhin scheint die Möglichkeit zu bestehen, daß bei diesen unter sehr starken Druckverhältnissen sich abspielenden Reaktionen der Schwefel wohl einerseits wasserstoffabspaltend wirkt, andererseits aber auch Hydrierungsprodukte durch die Reduktionswirkung des sich in großen Mengen während des Reaktionsverlaufs bildenden Schwefelwasserstoffes entstehen.

Experimentelles.

In der gleichen Weise wie beim Octan wurden 100 g Caprylen vom Sdp. 123—124° in Portionen von 25 g auf 4 Röhren verteilt, denen je 6 g Schwefel zugesetzt wurden; die Einschlußröhren aus Duraxglas wurden dann 24 Stunden auf 270—280° erhitzt.

Beim Öffnen der Röhren war sehr starker Druck vorhanden, jedoch war keine Verkohlung der Substanz eingetreten. Das Reaktionsprodukt wurde bei 11 mm destilliert, wobei folgende Fraktionen bei der ersten Destillation erhalten wurden:

1.	30— 50°	15 g	5.	145—168°	14 g
2.	50— 70°	32 »	6.	168—175°	6 »
3.	70—130°	7 »	7.	175—190°	10 »
4.	130—145°	4 »			

Rückstand: asphaltartig.

Vakuum-Fraktion 1 ging bei gewöhnlichem Druck destilliert zwischen 120° und 180° über, wobei sich das meiste als unverändertes

---

1) C. **1903**, I, 502. 2) B. **49**, 277 [1916].

Caprylen erwies, das mit geringen Mengen der folgenden Fraktion verunreinigt war.

Fraktion 2 zeigte nach wiederholtem Destillieren den Sdp. 180° und gab folgende Analysenwerte:

0.1535 g Sbst.: 0.3866 g CO_2, 0.1205 g H_2O. — 0.1394 g Sbst.: 0.3500 g CO_2, 0.1098 g H_2O. — 0.1992 g Sbst.: 0.3274 g $BaSO_4$.

$C_8H_{12}S$. Ber. C 68.57, H 8.57, S 22.86.
Gef. » 68.69, 68.47, » 8.79, 9.02, » 22.58.

Die Verbindung erweist sich durch die Indophenin- und durch die Laubenheimersche Reaktion als Thiophenderivat. Durch Einwirkung von Acetylchlorid konnte die gleiche Acetylverbindung[1]) vom Sdp. 252—254° erhalten werden, die auch aus dem Thiophenderivat $C_8H_{12}S$ des Octans dargestellt wurde, so daß der aus Caprylen erhaltene Thiophenkörper mit dem aus *n*-Octan erhaltenen identisch ist. Die Ausbeute an reinem Produkt betrug annähernd 20%.

Fraktion 3 und 4 scheinen Gemische darzustellen, deren Trennung nicht gelang; aus Fraktion 4 schieden sich im Eis-Kochsalzgemisch schöne Krystalle ab, von denen ein Teil durch Filtrieren erhalten werden konnte. Aus Methylalkohol umkrystallisiert schieden sie sich in den für das Dimethylthiophthen charakteristischen Marienglas-ähnlichen Krystallen vom Schmp. 116—117° aus. Auch durch das aus absolutem Alkohol in intensiv roten Nadeln krystallisierende Pikrat, Schmp. 127°, konnte der Körper als Dimethylthiophthen[2]) gekennzeichnet werden.

Vakuum-Fraktion 5 konnte, nachdem ein Vorlauf abgesondert worden war, nach wiederholtem Destillieren als konstant bei 160—162° siedendes Destillat erhalten werden.

0.1307 g Sbst.: 0.3626 g CO_2, 0.1313 g H_2O. — 0.1259 g Sbst.: 0.3475 g CO_2, 0.1267 g H_2O. — 0.1995 g Sbst.: 0.1864 g $BaSO_4$. — 0.1800 g Sbst.: 0.1705 g $BaSO_4$. — 0.1991 g Sbst.: 0.1818 g $BaSO_4$.

$C_{16}H_{28}S$. Ber. C 76.19, H 11.11, S 12.70.
Gef. » 75.66, 77.03, » 11.24, 11.26, » 13.11, 13.02, 12.54.

Wie bereits erwähnt, konnte mit Jodäthyl weder beim Erwärmen auf Wasserbadtemperatur noch bei stärkerem Erhitzen im Einschmelzrohr ein Additionsprodukt erhalten werden. Beim Erwärmen mit alkoholischem Kali tritt ebensowenig eine Veränderung mit der Verbindung ein wie beim Destillieren über metallischem Natrium.

Während Vakuumfraktion 6 eine Mischfraktion darzustellen scheint, konnte aus Fraktion 7 ein Destillat isoliert werden, das V_8 bei 186

[1]) B. 49, 1350 [1916]. [2]) B. 49, 1351 [1916].

—188° als schweres gelbrotes Öl $D_{20} = 0.966$ überging. Die Analyse ergab:

0.1492 g Sbst.: 0.4012 g CO_2, 0.1367 g H_2O. — 0.1558 g Sbst.: 0.4206 g CO_2, 0.1398 g H_2O. — 0.1970 g Sbst.: 0.2384 g $BaSO_4$. — 0.2064 g Sbst.: 0.2517 g $BaSO_4$.

$C_{24}H_{38}S_2$. Ber. C 73.84, H 9.74, S 16.42.
Gef. » 73.46, 73.62, » 10.25, 10.02, » 16.63, 16.75.

Bei gewöhnlichem Druck destilliert zersetzt sich die Substanz.

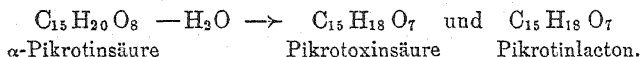
---

164. Paul Horrmann und Hans Wächter: Über die Aufspaltung des Pikrotoxins mit methylalkoholischer Kalilauge und über die Pikrotoxinsäure.

[Mitteil. a. d. Chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 7. Juni 1916.)

Das Pikrotoxinin und das Pikrotin nehmen beim längeren Kochen mit verdünnten Mineralsäuren 1 Molekül Wasser auf und werden dadurch in einbasische Säuren, das Pikrotoxinin in die Pikrotoxinsäure, das Pikrotin in die α-Pikrotinsäure übergeführt[1]). Die beiden Säuren unterscheiden sich in ihrer Zusammensetzung durch 1 Mol. Wasser. Spaltet man dieses aus der α-Pikrotinsäure durch Erhitzen derselben über ihren Schmelzpunkt ab, so erhält man neben der Pikrotoxinsäure das Pikrotinlacton nach der Gleichung[2]):

$$\underset{\alpha\text{-Pikrotinsäure}}{C_{15}H_{20}O_8} - H_2O \longrightarrow \underset{\text{Pikrotoxinsäure}}{C_{15}H_{18}O_7} \text{ und } \underset{\text{Pikrotinlacton.}}{C_{15}H_{18}O_7}$$

Die Pikrotoxinsäure ist eine ungesättigte Verbindung, das Pikrotinlacton hingegen ist ein γ-Lacton, was aus seiner schweren Aufspaltbarkeit durch ätzende Alkalien und seiner leichten Rückbildung aus der aufgespaltenen Säure hervorgeht[3]).

Da bei der Abgabe von 1 Mol. Wasser aus der α-Pikrotinsäure fast die Gesamtmenge des angewandten Körpers in Form der ungesättigten Pikrotoxinsäure und des Pikrotinlactons wiedergewonnen werden konnte, so ergab sich eine zwanglose Erklärung des Reaktionsverlaufes durch die Annahme, daß die α-Pikrotinsäure eine β-Oxysäure sei[4]). Diese Säuren können bei der Destillation oder beim Erhitzen über den Schmelzpunkt zerfallen in Wasser einerseits und in α,β- und β,γ-ungesättigte Säuren, von denen die letzteren durch Iso-

---

[1]) A. **411**, 284, 287 [1916]. [2]) A. **411**, 286 [1916].
[3]) B. **45**, 3085 [1912]. [4]) A. **411**, 286 [1916].

merisation in γ-Lactone übergehen. Das Pikrotinlacton konnte darnach entstanden sein aus der gebildeten β,γ-ungesättigten Säure, während die Pikrotoxinsäure die doppelte Bindung in α,β-Stellung zum Carboxyl haben mußte.

Es war der Zweck der vorliegenden Arbeit, diese Ansicht durch experimentelles Material zu stützen.

Die für die Versuche nötige Pikrotoxinsäure konnte nach den bis jetzt bekannten Vorschriften für ihre Darstellung nach drei Methoden gewonnen werden. Entweder aus dem Pikrotoxinin durch längeres Kochen mit verdünnten Mineralsäuren direkt[1]), oder durch Behandeln desselben Körpers mit alkoholischem Alkali in Form ihrer Ester[2]), endlich auf dem Umwege über das Pikrotin durch Abspaltung von Wasser aus der α-Pikrotinsäure[3]).

Alle diese Verfahren setzen die Trennung des Pikrotoxins in seine beiden Bestandteile voraus.

Da nun durch die voraufgehenden Arbeiten die Produkte, welche aus dem Pikrotoxinin und dem Pikrotin durch die Einwirkung alkoholischer Kalilauge gebildet werden, in ihren Eigenschaften bekannt geworden sind[4]), haben wir mit Erfolg das Pikrotoxin direkt mit Hilfe von methylalkoholischem Alkali aufgespalten und auf diese Weise die zu erwartenden Verbindungen erhalten, nämlich: das Kaliumsalz der β-Pikrotinsäure, den Halbester der Pikrotoxinin-dicarbonsäure, die Methylester der Pikrotoxinsäure und der α-Pikrotinsäure, welche durch Verseifung die freien Säuren und als Nebenprodukt das Pikrotinlacton lieferten.

Die Pikrotoxinsäure gibt die für Körper mit doppelter Bindung charakteristischen Reaktionen, sie entfärbt Brom in Eisessig und Kaliumpermanganat in Natriumcarbonatlösung in der Kälte.

Bei einem Überdruck von 1 Atmosphäre nimmt sie bei Gegenwart von Palladiumchlorür 2 Atome Wasserstoff auf und geht in die Dihydro-pikrotoxinsäure, $C_{15}H_{20}O_7$, über.

Um die Frage nach der Stellung der doppelten Bindung in der Säure zur Entscheidung zu bringen, haben wir die von C. Harries[5]) mit so großem Erfolg angewandte Methode der Ozonidspaltung bei dem Ozonid der Pikrotoxinsäure benutzt.

Die wasserfreie Verbindung nimmt, in Essigester ozonisiert, drei Atome Sauerstoff auf und bildet ein Ozonid der Formel $C_{15}H_{18}O_{10}$.

---

[1]) A. **411**, 301 [1916]. [2]) A. **411**, 304 [1916].
[3]) A. **411**, 298 [1916]. [4]) B. **45**, 3085 [1912]; A. **411**, 304 [1916].
[5]) C. Harries, A. **343**, 311 [1905]; **374**, 288 [1910]; **390**, 235 [1912]; **410**, 1 [1915].

Bei der Behandlung mit Wasser entsteht aus diesem Ameisensäure, etwas Kohlendioxyd und eine carbonylhaltige einbasische Säure, $C_{14}H_{16}O_8$, die Pikrotoxinonsäure. Der Körper gibt ein normales Oxim und Semicarbazon, mit Phenylhydrazin ein Phenylhydrazon, das außerdem noch einen zweiten Phenylhydrazinrest enthält. Ob es sich hierbei um die Bildung eines Phenylhydrazinsalzes der Säure handelt, wurde fürs erste nicht untersucht.

Ammoniakalische Silberlösung und Fehlingsche Lösung werden von der Säure in der Wärme reduziert, trotzdem neigen wir zu der Ansicht, daß das Carbonyl in Form einer Keton- und nicht in Form einer Aldehydgruppe vorhanden ist, da Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung erst bei längerer Einwirkung und höherer Temperatur oxydierend wirkt.

Beim Erhitzen über ihren Zersetzungspunkt gibt die Pikrotoxinonsäure Wasser ab und verwandelt sich in ein Produkt, das der Elementaranalyse nach die Zusammensetzung $C_{14}H_{10}O_5$ hat. Der Körper ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich. Es war daher nicht möglich, seine Molekulargröße zu bestimmen.

Für den weiteren oxydativen Abbau der Pikrotoxinonsäure schien es uns zweckmäßig, die in der Säure vorhandenen Alkoholgruppen mittels Jodmethyls in die Methyläther überzuführen, um zu vermeiden, daß die Oxydation bei den Hydroxylen angreift und dadurch der Abbau zu niederen Spaltprodukten führt. Wir gelangten so zu dem neutralen Ester der Formel $C_{16}H_{20}O_8$, der mit wäßriger Kalilauge zu dem Methyläther der Pikrotoxinonsäure $C_{15}H_{18}O_8$ verseift werden konnte.

Bei der Behandlung dieser Verbindung mit Kaliumpermanganat und auch mit Chromsäure zeigte sich aber, daß entweder die genannten Oxydationsmittel bei gewöhnlicher Temperatur nicht einwirkten oder bei höherer Temperatur zu niederen Säuren abbauten.

Wir haben daher die Pikrotoxinonsäure selbst mit konzentrierter Salpetersäure oxydiert und eine zweibasische Säure $C_{14}H_{14}O_{10}$ isoliert, die weder auf ammoniakalische Silberlösung noch auf Fehlingsche Lösung reduzierend wirkt und auch kein Carbonyl mehr enthält.

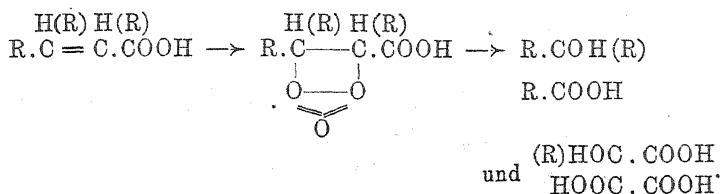
Die Oxydation hat also an der Ketongruppe eingegriffen.

Die Ansicht, daß es sich bei der Abspaltung von Wasser aus der α-Pikrotinsäure, welche zur Bildung des Pikrotinlactons und der Pikrotoxinsäure führt, um einen analogen Vorgang handelt, wie beim Zerfall der β-Oxysäuren in Wasser und in die α,β- und β,γ-unge-

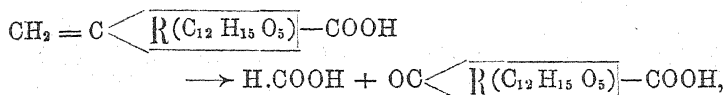
sättigten Säuren resp. in γ-Lactone, ist durch die beschriebenen Versuche nicht bestätigt worden, denn aus ihnen geht hervor, daß die doppelte Bindung der Pikrotoxinsäure sich nicht in α, β-Stellung zum Carboxyl befindet.

Beim Behandeln mit Wasser müssen die Ozonide dieser Klasse von Säuren Aldehyde resp. Säuren oder Ketone liefern, welche zwei Atome Kohlenstoff weniger enthalten wie das Ausgangsmaterial, während sich der Rest des Moleküls in Form von Glyoxylsäure, Brenztraubensäure und Oxalsäure oder einem Homologen der Brenztraubensäure nachweisen lassen muß:

$$\begin{array}{c} H(R)\,H(R) \\ R.C = C.COOH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} H(R)\,H(R) \\ R.C \text{---} C.COOH \\ | \quad\quad | \\ O \text{---} O \\ \diagdown\!\diagup \\ O \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} R.COH(R) \\ R.COOH \end{array}$$

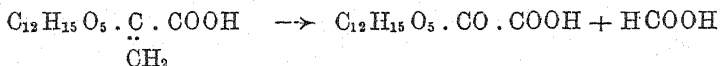
$$\text{und} \begin{array}{c} (R)HOC.COOH \\ HOOC.COOH \end{array}$$

Die Spaltung des Pikrotoxinsäure-ozonids, $C_{15}H_{18}O_{10}$, in die Pikrotoxinonsäure, $C_{14}H_{16}O_8$, und Ameisensäure verläuft aber nach folgendem Schema:

$$CH_2 = C \lessdot \overline{\underline{R(C_{12}H_{15}O_5)}} - COOH$$

$$\longrightarrow H.COOH + OC \lessdot \overline{\underline{R(C_{12}H_{15}O_5)}} - COOH,$$

die doppelte Bindung ist also endständig in Form einer Vinylgruppe vorhanden.

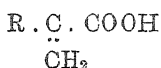
Es bestände allerdings noch die Möglichkeit, daß einer der Substituenten des doppelt gebundenen Kohlenstoffatoms das Carboxyl, der andere der Rest $C_{12}H_{15}O_5$ ist und der Pikrotoxinsäure dennoch die Formel einer α, β-ungesättigten Säure zukommen kann.

Die Pikrotoxinonsäure müßte dann eine α-Ketonsäure sein.

$$\begin{array}{c} C_{12}H_{15}O_5.\underset{\displaystyle CH_2}{\overset{}{C}}.COOH \end{array} \longrightarrow C_{12}H_{15}O_5.CO.COOH + HCOOH$$

Gegen diese Annahme spricht der Verlauf ihrer Oxydation mit Salpetersäure.

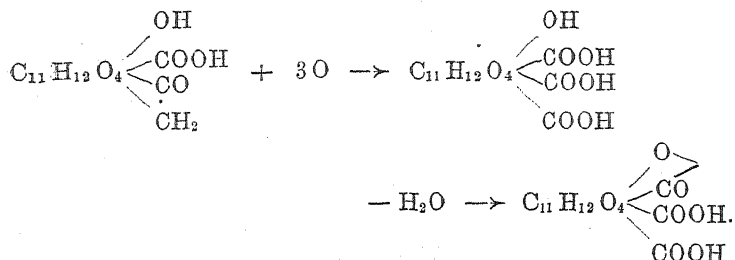
Diese oxydiert sie zu der zweibasischen Säure $C_{14}H_{14}O_{10}$, ein Oxydationsprozeß, welcher am Carbonyl der Pikrotoxinonsäure eingreift und unter Aufnahme von 2 Sauerstoff und Austritt von 2 Wasserstoff so verläuft, daß die Anzahl der Kohlenstoffatome dieselbe bleibt.

Ein derartiges Ergebnis widerspricht der Auffassung, daß die Pikrotoxinonsäure eine α-Ketonsäure ist und damit auch der Gruppe:

$$R.\underset{\overset{\cdot\cdot}{CH_2}}{C}.COOH$$

in der Pikrotoxinsäure.

Eine einfache Erklärung, die wir mit aller Reserve aussprechen möchten, ergibt sich für die Oxydation mit Salpetersäure, wenn man annimmt, daß das Carbonyl in der Pikrotoxinonsäure ringförmig gebunden ist. Der Ring wird beim Carbonyl unter Aufnahme von drei Sauerstoff gesprengt, es entsteht eine dreibasische Säure, die unter Wasserabspaltung mit einem der im Rest vorhandenen Hydroxyle eine zweibasische Lactonsäure der Formel $C_{14}H_{14}O_{10}$ bildet:

$$C_{11}H_{12}O_4\begin{cases}OH\\COOH\\CO\\\dot{C}H_2\end{cases} + 3O \longrightarrow C_{11}H_{12}O_4\begin{cases}OH\\COOH\\COOH\\COOH\end{cases}$$

$$-H_2O \longrightarrow C_{11}H_{12}O_4\begin{cases}O\\CO\\COOH.\\COOH\end{cases}$$

Aufspaltung des Pikrotoxins mit methylalkoholischer Kalilauge.

212 g Pikrotoxin werden in 707 ccm $^n/_1$-methylalkoholischer Kalilauge (auf 1 Mol. Pikrotoxin 2 Mol. Kalihydrat) unter guter Kühlung gelöst. Nach 2 Tagen ist das Kaliumsalz der β-Pikrotinsäure auskrystallisiert. Ausbeute 23 g.

Die nach dem Absaugen erhaltene Lösung wird im Vakuum über Schwefelsäure eingedunstet, der Trockenrückstand in 400 ccm Wasser gelöst und mit soviel $^n/_1$-Salzsäure versetzt, daß die Reaktion noch schwach alkalisch ist. Es scheidet sich hierbei vorwiegend der Methylester der Pikrotoxinsäure ab neben wenig α-Pikrotinsäureester. Die Ester werden abgesaugt und aus den Mutterlaugen durch permanentes Ausäthern der Rest gewonnen. Gesamtausbeute 155.8 g.

Die Lösung wird dann mit $^n/_1$-Salzsäure versetzt, so daß die Gesamtmenge der Salzsäure der angewandten Menge methylalkoholischer Kalilauge entspricht und der Pikrotoxinin-dicarbonsäure-monomethylester mit Äther extrahiert. Ausbeute 39.5 g.

Das Estergemisch der Pikrotoxinsäure und der α-Pikrotinsäure wird in 2 l Wasser gelöst und mit etwas mehr als der berechneten Menge $^n/_1$-Kalilauge, die in Portionen von je 10 ccm bis zum jedes-

maligen Eintreten der neutralen Reaktion zugesetzt wird, unter Kochen verseift, wobei die α-Pikrotinsäure, das Pikrotinlacton und die Pikrotoxinsäure entstehen. Zur Trennung dieser Körper wird die schwach alkalische Lösung auf 200 ccm eingeengt, wobei sich 8.5 g Lacton abscheiden. Nach dem Filtrieren wird zum Sieden erhitzt und mit der äquivalenten Menge verdünnter Salzsäure siedend heiß versetzt. Beim Erkalten scheidet sich die Pikrotoxinsäure und Pikrotinlacton ab. Der Rest wird durch Ausäthern gewonnen. Ausbeute 98 g.

Die wäßrige Lösung wird zur Trockne gebracht. Durch Extraktion des Rückstandes mit absolutem Alkohol und Waschen des nach dem Verdunsten des Alkohols hinterbleibenden mit Essigester erhält man 39.3 g α-Pikrotinsäure.

Das Gemisch von Pikrotoxinsäure und Pikrotinlacton wird in 2 *n.* Natriumcarbonatlösung aufgenommen, wobei das Lacton zurückbleibt. Ausbeute 5.8 g. Nach dem Abfiltrieren des Lactons wird zum Sieden erhitzt und mit Schwefelsäure angesäuert. Beim langsamen Erkalten krystallisiert die Pikrotoxinsäure in derben Nadeln aus. Die Mutterlaugen werden ausgeäthert. Ausbeute 92 g. Die Gesamtausbeute aus 212 g Pikrotoxin setzt sich folgendermaßen zusammen:

Derivate des Pikrotins.		Bezogen auf Pikrotoxin. Molekulargewicht 602
α-Pikrotinsäure, $C_{15}H_{20}O_8$	39.3 g	17.5 %
β-Pikrotinsäure, Kaliumsalz $C_{15}H_{19}O_8K$	23.6 »	9.5 »
Pikrotinlacton, $C_{15}H_{18}O_7$	14.3 »	7.8 »
Derivate des Pikrotoxinins.		
Pikrotoxinsäure, $C_{15}H_{18}O_7$	92.0 »	41.0 »
Pikrotoxinin-dicarbonsäure-methylester, $C_{16}H_{22}O_8$	39.5 »	16.0 »
	208.7 g	91.8 %

Acetylverbindung der Pikrotoxinsäure, $C_{17}H_{20}O_8$.

10 g Pikrotoxinsäure werden mit 100 g Essigsäureanhydrid 4 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Das Anhydrid wird größtenteils im Vakuum verjagt, das Gemisch zur völligen Zersetzung des Anhydrids in Wasser gegeben, geschüttelt und das sich abscheidende Acetat in Äther aufgenommen. Ausbeute 9.8 g.

Der Körper ist leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol, Äther, Aceton, Essigester, Ligroin und Chloroform, löslich in Benzol, Toluol, Eisessig und Wasser und zeigt nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Wasser den Schmp. 206°.

0.1767 g Sbst.: 0.3744 g CO_2, 0.0922 g H_2O. — 0.1599 g Sbst.: 0.3375 g CO_2, 0.0831 g H_2O.

$C_{17}H_{20}O_8$. Ber. C 58.0, H 5.7.
Gef. » 57.8, 57.6, » 5.8, 5.8.

Da die Elementaranalyse wegen der nahe bei einander liegenden Werte für die verschiedenen möglichen Acetylverbindungen keinen Aufschluß über die Anzahl der eingetretenen Acetylreste gibt, haben wir das Silbersalz des Acetats dargestellt und gefunden, daß der beschriebene Körper ein Monoacetat ist.

Silbersalz der Acetylverbindung, $C_{17}H_{19}O_8Ag + 2H_2O$.

2.5 g Acetylverbindung werden mit 2-*n*. Natronlauge neutralisiert und mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von 1.5 g Silbernitrat versetzt. Die ausgeschiedenen Krystalle werden abgesaugt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

0.2288 g Sbst. (lufttr.): 0.0497 g Ag, 0.3480 g CO_2, 0.0972 g H_2O.

$C_{17}H_{19}O_8Ag + 2H_2O$. Ber. Ag 21.8, C 41.2, H 4.7.
Gef. » 21.7, » 41.5, » 4.8.

0.2487 g Sbst. (im Vak. bei 100° getr.): 0.0577 g Ag, 0.3984 g CO_2, 0.0922 g H_2O.

$C_{17}H_{19}O_8Ag$. Ber. Ag 23.5, C 44.4, H 4.1.
Gef. » 23.2, » 43.7, » 4.1.

Dihydro-pikrotoxinsäure, $C_{15}H_{20}O_7 + H_2O$.

6 g Pikrotoxinsäure werden in 200 ccm Wasser gelöst, mit 3 ccm einer einprozentigen Palladiumchlorürlösung versetzt und bei 1 Atmosphäre Überdruck mit elementarem Wasserstoff geschüttelt. Der Wasserstoff wird dabei schnell und lebhaft absorbiert und in 1/2 Std. ist die Reaktion beendet. Die Lösung wird eingedampft, vom Palladium abfiltriert und auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht. Der Trockenrückstand wird aus Wasser umkrystallisiert und liefert 3.5 g reines Produkt. Die Säure ist löslich in Wasser, Eisessig und Essigester, leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol und Aceton, so gut wie unlöslich in Benzol, Toluol, Ligroin und Chloroform und krystallisiert aus Wasser in dünnen, langen Nadeln vom Schmp. 252°.

0.1821 g Sbst. (lufttr.): 0.3639 g CO_2, 0.1120 g H_2O. — 0.1545 g Sbst. verlieren im Vak. bei 100° 0.0081 g Krystallwasser.

$C_{15}H_{20}O_7 + H_2O$. Ber. C 54.5, H 6.7, H_2O 5.5.
Gef. » 54.5, » 6.9, » 5.2.

0.1464 g Sbst. (im Vak. bei 100° getr.): 0.3099 g CO_2, 0.0884 g H_2O.

$C_{15}H_{20}O_7$. Ber. C 57.7, H 6.4.
Gef. » 57.7, » 6.8.

0.4915 g[1]) Sbst. verbrauchen 14.4 ccm $^n/_{10}$-KOH.

Ber. $C_{15}H_{20}O_7 + H_2O$: 14.9 ccm.

---

[1]) Bei den Titrationen wurde Phenol-phthalein als Indicator verwandt.

Drehung[1]: c = 3.083, l = 2 dcm, $\alpha_D = +5^0 51'$.

$[\alpha]_D^{17.5} = 94^0 53'$.

Dihydro-pikrotoxinsäure-äthylester, $C_{17}H_{24}O_7 + {}^1/_2 H_2O$.

2 g Dihydropikrotoxinsäure werden mit der äquivalenten Menge verdünnter Kalilauge neutralisiert und mit etwas mehr als der berechneten Menge Silbernitrat versetzt. Die Lösung wird im Vakuum zur Trockne gebracht, der Rückstand bei 100° im Vakuum getrocknet, in absolutem Alkohol suspendiert und mit einem Überschuß von Jodäthyl ½ Stunde am Rückflußkühler gekocht. Das Jodsilber wird abfiltriert, der Alkohol und Jodäthyl verdunstet, der Rückstand mit Natriumcarbonatlösung aufgenommen und der Ester durch Ausäthern gewonnen. Er ist löslich in Wasser, Benzol und Toluol, leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol, Essigester, Eisessig, Aceton und Chloroform und so gut wie unlöslich in Ligroin. Er krystallisiert vorzüglich aus Wasser und bildet lange, dünne Nadeln vom Schmp. 170°.

0.1105 g Sbst. (lufttr.): 0.2378 g CO_2, 0.0761 g H_2O. — 0.1196 g Sbst. verlieren im Vak. bei 100° 0.0027 g Krystallwasser.

$C_{17}H_{24}O_7 + {}^1/_2 H_2O$. Ber. C 58.5, H 7.2, H_2O 2.6.
Gef. » 58.7, » 7.7, » 2.3.

0.1169 g Sbst. (im Vak. bei 100° getr.): 0.2571 g CO_2, 0.0768 g H_2O.

$C_{17}H_{24}O_7$. Ber. C 60.0, H 7.1.
Gef. » 60.0, » 7.4.

Drehung: c = 2.752, l = 2 dcm, $\alpha_D = +3^0 54'$.

$[\alpha]_D^{17.5} = +70^0 51^0$.

Dihydro-pikrotoxinsäure-methylester, $C_{16}H_{22}O_7$.

Der Methylester wurde in der gleichen Weise dargestellt wie der Äthylester. Die Löslichkeitsverhältnisse sind die gleichen wie beim Äthylester. Aus Wasser krystallisiert der Ester in derben, langen Nadeln vom Schmp. 205°.

0.1357 g Sbst.: 0.2920 g CO_2, 0.0874 g H_2O. — 0.1405 g Sbst.: 0.3020 g CO_2, 0.0854 g H_2O.

$C_{16}H_{22}O_7$. Ber. C 58.9, H 6.8.
Gef. » 58.7, 58.6, » 7.2, 6.8.

Drehung: c = 2.584, l = 2 dcm, $\alpha_D = +3^0 41'$.

$[\alpha]_D^{17.5} = +70^0 16'$.

[1]) Sämtliche Drehungen wurden in absolut-alkoholischer Lösung bestimmt.

Spaltung der Pikrotoxinsäure mit Ozon[1]). Pikrotoxinsäure-ozonid, $C_{15}H_{18}O_{10}$.

1 g Pikrotoxinsäure, im Vakuum bei 100° vom Krystallwasser befreit, wird in trocknem Essigester gelöst und so lange mit schwachem, gewaschenem Ozon behandelt, bis Brom in Essigester nicht mehr entfärbt wird. Die Essigesterlösung wird im Vakuum zur Trockne gebracht, wobei das Ozonid in amorphen Krusten zurückbleibt. Es wird ohne weitere Reinigung im Vakuum konstant gemacht und analysiert.

0.2557 g Sbst.: 0.4656 g CO_2, 0.1191 g H_2O. — 0.2247 g Sbst.: 0.4059 g CO_2, 0.1052 g H_2O.

$C_{15}H_{18}O_{10}$.	Ber.	C 50.2,	H 5.0.
	Gef.	» 49.7, 49.3,	» 5.2, 5.2.

Wird die Pikrotoxinsäure nicht sorgfältig von ihrem Krystallwasser durch Trocknen befreit, so erhält man an Stelle des Ozonids das Spaltprodukt desselben, die Pikrotoxinonsäure. Die Analyse des Körpers, welcher aus krystallwasserhaltiger Pikrotoxinsäure nach der oben gegebenen Vorschrift erhalten wurde, gab die folgenden Zahlen:

0.1072 g Sbst.: 0.2116 g CO_2, 0.0522 g H_2O. — 0.1179 g Sbst.: 0.2290 g CO_2, 0.0560 g H_2O.

Pikrotoxinsäureozonid.	$C_{15}H_{18}O_{10}$.	Ber.	C 50.2,	H 5.0.
		Gef.	» 53.8, 53.0,	» 5.5, 5.3.
Pikrotoxinonsäure.	$C_{14}H_{16}O_8$.	Ber.	» 53.8,	» 5.1.

Spaltung des Pikrotoxinsäure-ozonids in Pikrotoxinonsäure und Ameisensäure.

5 g wasserfreie Pikrotoxinsäure werden in der vierfachen Menge Essigester ozonisiert. Der Essigester wird verdunstet und das Ozonid durch $^1/_2$-stündiges Kochen mit Wasser zerlegt. Hinter den vorgelegten Rückflußkühler wird eine durch Kältemischung gekühlte Vorlage geschaltet, daran anschließend ein Natronkalkturm. Während der Zerlegung wird durch den Apparat Luft geleitet. In der Vorlage ist kein Formaldehyd nachweisbar, wohingegen der Natronkalkturm eine Zunahme von 0.2 g Kohlendioxyd ergibt. Nach beendeter Zerlegung wird mit absteigendem Kühler ein Teil abdestilliert und im Destillat Ameisensäure durch folgende Reaktionen nachgewiesen: Die abdestillierte Flüssigkeit reduziert beim Erwärmen Silbernitratlösung und Mercurioxyd zu Quecksilber; aus einer Mercurichloridlösung scheidet sie Mercurochlorid ab.

[1]) Hr. Geheimrat Harries hat uns in liebenswürdiger Weise für die Versuche seinen Ozonapparat zur Verfügung gestellt. Wir möchten ihm dafür auch an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank aussprechen.

Aus dem Destillationsrückstand werden 3.8 g reine Pikrotoxinonsäure gewonnen, ca. 80 % der Theorie.

Pikrotoxinonsäure, $C_{14}H_{16}O_8$.

Die Pikrotoxinonsäure ist löslich in Wasser, Eisessig, Alkohol und Methylalkohol, schwer löslich in Aceton und Essigester und so gut wie unlöslich in Benzol, Toluol, Ligroin, Chloroform und Äther. Sie krystallisiert vorzüglich aus Wasser, in dem sie ca. 1:20 löslich ist. Bei 225° fängt sie an, sich zu bräunen und zersetzt sich vollständig bei 260°. Beim langsamen Eindunsten ihrer wäßrigen Lösung scheidet sie sich in langen, prismatischen Krystallen ab, die Krystallwasser enthalten und an der Luft verwittern.

0.1634 g Sbst.: 0.3216 g CO_2, 0.0769 g H_2O. — 0.1524 g Sbst.: 0.2994 g CO_2, 0.0753 g H_2O. — 0.1662 g Sbst.: 0.3260 g CO_2, 0.0810 g H_2O.

$C_{14}H_{16}O_8$. Ber. C 53.8, H 5.1.
Gef. » 53.7, 53.6, 53.5, » 5.3, 5.5, 5.5.

0.5244 g Sbst. verbrauchen 16.2 ccm $^n/_{10}$-Kalilauge.
Ber. für $C_{14}H_{16}O_8$ 16.8 ccm.

Drehung: $c = 2.515$, $l = 2$ dcm, $\alpha_D = +5^0 9'$.
$[\alpha]_D^{17.5} = +102^0 23'$.

Hydroxyl-Bestimmung: 0.1908 g Sbst. geben 46.8 ccm Methan bei einer Temperatur von 11.5° und einem Druck von 761.5 mm.
Anzahl der aktiven Wasserstoffatome 3.25.

Das Semicarbazon wird in wäßriger Lösung mit Semicarbazidchlorhydrat bei Gegenwart von Natriumacetat erhalten. 1 g Pikrotoxinonsäure geben 1.1 g Semicarbazon. Aus Wasser krystallisiert es mit 2 Mol Krystallwasser und zersetzt sich bei 197°. Es ist löslich in Wasser, Eisessig, leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol und so gut wie unlöslich in Essigester, Aceton, Benzol, Toluol, Ligroin und Chloroform.

0.1745 g Sbst. (lufttr.): 0.2855 g CO_2, 0.0957 g H_2O. — 0.1239 g Sbst.: 10.7 ccm N (16°, 758 mm). — 0.1800 g Sbst. verlieren im Vakuum bei 100° 0.0156 g Krystallwasser.

$C_{15}H_{19}O_8N_3 + 2H_2O$. Ber. C 44.4, H 5.7, N 10.4, H_2O 8.9.
Gef. » 44.6, » 6.1, » 10.0, » 8.7.

0.1644 g Sbst. (im Vak. bei 100° getr.): 0.2974 g CO_2, 0.0822 g H_2O. — 0.1340 g Sbst. (im Vak. bei 100° getr.): 13.1 ccm N (19°, 758 mm).

$C_{15}H_{19}O_8N_3$. Ber. C 48.8, H 5.2, N 11.4.
Gef. » 49.2, » 5.6, » 11.2.

0.3675 g Sbst. verbrauchen 9 ccm $^n/_1$-Kalilauge.
Ber. für $C_{15}H_{19}O_8N_3 + 2H_2O$ 9.1 ccm.

Das Oxim wird in absolutem Methylalkohol mit freiem Hydroxylamin (aus Hydroxylamin-chlorhydrat und Natriummethylat in Methylalkohol) bereitet. Der nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibende Rückstand zeigt, aus Essigester umkrystallisiert, den Zersetzungspunkt 206°. Ausbeute 75 % des Ausgangsmaterials. Das Oxim ist löslich in Essigester, Eisessig, Alkohol, Methylalkohol, Aceton, Wasser, so gut wie unlöslich in Chloroform, Ligroin, Benzol und Toluol.

0.1100 g Sbst.: 0.2066 g CO_2, 0.0538 g H_2O. — 0.1472 g Sbst.: 5.4 ccm N (9°, 741 mm).

$C_{14}H_{16}O_7$: N.OH. Ber. C 51.4, H 5.2, N 4.3.
Gef. » 51.2, » 5.5, » 4.3.

0.2074 g Sbst. verbrauchen 5.9 ccm $^n/_{10}$-Kalilauge.
Ber. für $C_{14}H_{16}O_7$: N.OH 6.35 ccm.

Das Kondensationsprodukt der Pikrotoxinonsäure mit Phenylhydrazin hat die Formel $C_{14}H_{16}O_7 : N.NH.C_6H_5 + NH_2.NH.C_6H_5$.

1 g Pikrotoxinonsäure wird in 20 ccm Wasser gelöst und mit 0.4 g Phenylhydrazin, gelöst in 10 ccm 2-*n*. Essigsäure, versetzt. Es scheidet sich bald ein dickes Öl ab, welches beim Reiben in einen feinkörnigen Niederschlag übergeht. Die Ausbeute ist quantitativ. Er ist löslich in Alkohol, Methylalkohol, Wasser, Eisessig, Essigester, leicht löslich in Aceton, so gut wie unlöslich in Benzol, Toluol, Ligroin, Chloroform und wird aus Alkohol aus dem es sich in schwach gelb gefärbten Nadeln vom Zersetzungspunkt 207° abscheidet, umkrystallisiert.

0.1728 g Sbst.: 0.3893 g CO_2, 0.0968 g H_2O. — 0.1294 g Sbst.: 12.3 ccm N (16°, 759 mm).

$C_{14}H_{16}O_7 : N.NH.C_6H_5, NH_2.NH.C_6H_5$. Ber. C 61.2, H 5.9, N 10.9.
Gef. » 61.4, » 6.3, » 11.1.

Erhitzen der Pikrotoxinonsäure über ihren Schmelzpunkt.

1 g Pikrotoxinonsäure wird im Vakuum auf 250° ungefähr 10 Minuten lang erhitzt. Die zurückbleibende braungelbe Masse wird der Reihe nach mit Eisessig, Wasser, Alkohol, Benzol und nochmals mit Alkohol gewaschen und analysiert; ihr Zersetzungspunkt liegt über 300°.

0.1326 g Sbst.: 0.3128 g CO_2, 0.0570 g H_2O. — 0.1348 g Sbst.: 0.3180 g CO_2, 0.0570 g H_2O. — 0.1510 g Sbst.: 0.3576 g CO_2, 0.0624 g H_2O.

$C_{14}H_{10}O_5$. Ber. C 65.1, H 3.9.
Gef. » 64.3, 64.3, 64.6, » 4.8, 4.7, 4.6.

Methylester des Pikrotoxinonsäure-methyläthers, $C_{16}H_{20}O_8$.

10 g Pikrotoxinonsäure werden mit 20 g Silberoxyd und 50 ccm Jodmethyl ca. 1½ Stunden unter häufigem Umschütteln auf dem

Wasserbade am Rückflußkühler gekocht. Das überschüssige Jodmethyl wird abdestilliert und der Rückstand 5-mal mit Methylalkohol ausgezogen. Ausbeute 10.5 g. Der Körper ist löslich in Alkohol, Methylalkohol, Wasser, Benzol, Toluol, leicht löslich in Chloroform, Aceton, Eisessig, Essigester und so gut wie unlöslich in Ligroin; er wird aus Alkohol umkrystallisiert, wobei insgesamt 8.6 g an reinem Material vom Schmp. 157° gewonnen werden.

0.1575 g Sbst.: 0.3239 g CO_2, 0.0854 g H_2O. — 0.1667 g Sbst.: 0.3457 g CO_2, 0.0906 g H_2O.

$C_{16}H_{20}O_8$. Ber. C 56.5, H 5.9.
Gef. » 56.1, 56.6, » 6.1, 6.1.

Drehung: $c = 1.149$, $l = 2$ dcm, $\alpha_D = +2^0 34'$.
$[\alpha]_D^{17.5} = +111^0 30'$.

Hydroxylbestimmung: 0.1975 g Sbst. geben 23.9 ccm Methan bei einer Temperatur von 12° und einem Druck von 762.6 mm.

Anzahl der aktiven Wasserstoffatome 1.75.

Das Semicarbazon der Verbindung wird aus konzentrierter wäßriger Lösung mit Semicarbazid-chlorhydrat bei Gegenwart von Natriumacetat quantitativ abgeschieden. Es krystallisiert aus Wasser in glänzenden, prismatischen Tafeln. Zersetzungspunkt 239°. Löslich in Wasser, leicht löslich in Eisessig, in den übrigen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich.

0.1660 g Sbst.: 0.3134 g CO_2, 0.0931 g H_2O. — 0.1706 g Sbst.: 16 ccm N (20°, 752 mm).

$C_{16}H_{20}O_7$: N.NH.CO.NH_2. Ber. C 51.4, H 5.8, N 10.6.
Gef. » 51.5, » 6.3, » 10.6.

Verseifung des Methylesters des Pikrotoxinonsäure-methyläthers zum Methyläther der Pikrotoxinonsäure, $C_{15}H_{18}O_8$.

12 g Methylester des Pikrotoxinonsäure-methyläthers werden mit der äquivalenten Menge $^n/_{10}$-Kalilauge in der Siedehitze verseift. Nach Beendigung der Reaktion, die sehr schnell verläuft, wird die alkalische Lösung auf dem Wasserbade auf ca. 50 ccm eingedampft, filtriert und mit der entsprechenden Menge 2 *n*. Salzsäure in der Siedehitze angesäuert. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich die reine Säure in derben Nadeln vom Schmp. 185° ab. Ausbeute 2.4 g. Das Ausäthern der Lösung ergibt noch 6 g. Sie ist löslich in Methylalkohol, Alkohol, Wasser, leicht löslich in Essigester, Eisessig, Aceton, so gut wie unlöslich in Ligroin, Chloroform, Benzol, Toluol und krystallisiert aus Wasser, in welchem sie 1 : 7 löslich ist.

0.1324 g Sbst.: 0.2670 g CO_2, 0.0675 g H_2O. — 0.1391 g Sbst.: 0.2808 g CO_2, 0.0702 g H_2O.

$C_{15}H_{18}O_8$. Ber. C 55.2, H 5.5.
Gef. » 55.0, 55.1, » 5.7, 5.6.

0.4438 g Sbst. verbrauchen 13.1 ccm $^n/_{10}$-Kalilauge.
Ber. für $C_{15}H_{18}O_8$ 13.6 ccm.

Drehung: $c = 1.283$, $l = 2$ dcm, $\alpha_D = + 2^0 47'$.

$[\alpha]_D^{17.5} = + 108^0 30'$.

Hydroxylbestimmung: 0.1949 g Sbst. geben 31.7 ccm Methan bei einer Temperatur von 11.5° und einem Druck von 743 mm.

Anzahl der aktiven Wasserstoffatome 2.2.

Zur Darstellung des Phenylhydrazons wird 1 g Methyläther der Pikrotoxinonsäure in Wasser gelöst und mit einem Überschuß von essigsaurem Phenylhydrazin versetzt.

Das Phenylhydrazon scheidet sich sofort feinkrystallinisch ab. Es krystallisiert aus Alkohol, in dem es 1 : 60 löslich ist, in schönen, gelben Nädelchen, die sich bei 205° bräunen und bei 211° zersetzen; außerdem ist es löslich in Methylalkohol, Essigester, Eisessig, Aceton und so gut wie unlöslich in Wasser, Ligroin, Chloroform, Benzol und Toluol.

0.1549 g Sbst.: 0.3434 g CO_2, 0.0829 g H_2O. — 0.1657 g Sbst.: 10 ccm N (19°, 763 mm).

$C_{15}H_{18}O_7 : N.NH.C_6H_5$. Ber. C 60.6, H 5.8, N 6.7.
Gef. » 60.5, » 6.0, » 7.0.

Oxydation der Pikrotoxinonsäure mit Salpetersäure.

10 g Pikrotoxinonsäure werden mit 50 ccm konzentrierter Salpetersäure in einem Erlenmeyer-Kolben so lange auf dem Wasserbad erwärmt, bis die heftige Stickoxyd-Entwicklung aufhört. Nach Beendigung der Reaktion, die ca. 2½ Stunden dauert, wird mit Wasser etwas verdünnt und vom entstandenen Niederschlage abgesaugt. Ausbeute 1.4 g.

Die salpetersaure Lösung wird im Vakuum eingeengt, mit wenig Wasser aufgenommen und wieder abgesaugt. Ausbeute 1.5 g. Zersetzungspunkt und Mischzersetzungspunkt ergeben die Identität mit der ersten Ausbeute. Der Körper ist löslich in Wasser, Aceton, Alkohol, Methylalkohol, so gut wie unlöslich in den übrigen Lösungsmitteln und krystallisiert aus Wasser, in dem seine Löslichkeit 1 : 20 ist, langsam in derben, prismatischen Krystallen, die sich bei 270° bräunen und bei ca. 300° zersetzen.

0.1507 g Sbst.: 0.2718 g CO_2, 0.0591 g H_2O. — 0.1165 g Sbst.: 0.2102 g CO_2, 0.0453 g H_2O.

$C_{14}H_{14}O_{10}$. Ber. C 49.2, H 4.1.
Gef. » 49.2, 49.2, » 4.4, 4.4.

0.2260 g Ag-Salz: 0.0885 g Ag.

$C_{14}H_{12}O_{10}Ag_2$. Ber. Ag 38.8. Gef. Ag 39.2.

0.3083 g Ba-Salz: 0.1510 g $BaSO_4$. — 0.2361 g Ba-Salz: 0.1180 g $BaSO_4$.
$C_{14}H_{12}O_{10}Ba$. Ber. Ba 28.8. Gef. Ba 28.8, 29.4.

0.2052 g Sbst. verbrauchen 12.5 ccm n/10-Kalilauge.
Ber. für $C_{14}H_{14}O_{10}$ zweibasisch 12 ccm.

Drehung: c = 1.353, l = 2 dcm, $\alpha_D = + 2^0 5'$.
$[\alpha]_D^{17.5} = + 76^0 59'$.

Hydroxylbestimmung: 0.1608 g Sbst. geben 30.4 ccm Methan bei einer Temperatur von 11° und einem Druck von 743 mm.
Anzahl der aktiven Wasserstoffatome 2.7.

Die Mutterlaugen, aus denen 2.9 g der zweibasischen Säure gewonnen worden sind, werden im Vakuum über Kali vollständig zur Trockne gebracht und mit absolutem Äther aufgenommen. Dabei bleiben noch 0.2 g Dicarbonsäure zurück. Die ätherische Lösung liefert beim Verdunsten einen Rückstand, aus dem sich vorläufig kein weiteres Oxydationsprodukt isolieren läßt.

---

165. C. Paal: Über 1.1-Diaryl-glycerine.

[Mitteil. a. d. Laborat. f. angew. Chemie d. Universit. Erlangen u. Leipzig.]

(Eingegangen am 6. Juni 1916.)

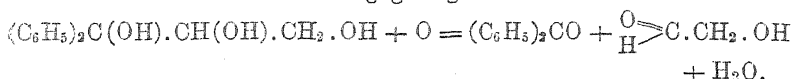
Vor längerer Zeit wurde im Zusammenhange mit Untersuchungen über die Synthese diarylsubstituierter fünf- und sechs-atomiger Alkohole[1]) in Gemeinschaft mit Kurt Zahn über das 1.1-Diphenyl-glycerin, $(C_6H_5)_2C(OH).CH(OH).CH_2.OH$, berichtet[2]), das wir durch Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf *racem.* Glycerinsäure-methylester erhielten. Die nachfolgend zu beschreibenden Versuche über das chemische Verhalten des Diphenyl-glycerins und über die Darstellung des 1.1-*p*-Ditolyl- und 1.1-Dibenzyl-glycerins wurden teils in Gemeinschaft mit Kurt Zahn, teils mit Max Kinscher ausgeführt.

Die Acetylierung und Benzoylierung des Diphenylglycerins ergab die entsprechenden Diacylderivate. Der tertiäre Carbinolrest bleibt hierbei unangegriffen. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat zerfällt das Diphenylglycerin in Benzophenon und Glykolalde-

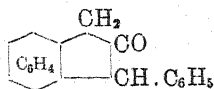
---

[1]) B. 39, 1361, 2823, 2827 [1906]; 44, 3543 [1911].
[2]) B. 40, 1819 [1907].

hyd bezw. Glykolsäure, je nachdem ein oder zwei Sauerstoffatome auf das Molekül zur Einwirkung gelangen:

$$(C_6H_5)_2C(OH).CH(OH).CH_2.OH + O = (C_6H_5)_2CO + {}^{O}_{H}{>}C.CH_2.OH + H_2O.$$

Wird Diphenylglycerin einige Zeit mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, so tritt Wasserabspaltung ein, die jedoch einen sehr komplizierten Verlauf nimmt und zu einem Gemisch teils krystallisierter, teils öliger Anhydroderivate führt, die Keton- bezw. Aldehyd-Charakter zeigen.

Aus diesem schwer trennbaren Gemisch von festen und flüssigen Anhydroverbindungen konnten bisher nur in kleinen Mengen einheitliche Substanzen als solche oder in Form ihrer Oxime und Semicarbazone isoliert werden. Ihrer Zusammensetzung nach sind es Verbindungen, die aus dem Diphenylglycerin durch Austritt eines bezw. zweier Moleküle Wasser entstanden sind. Diese Wasserabspaltung kann nun in der verschiedenartigsten Weise, intra- und intermolekular, verlaufen. Schon die intramolekulare Wasserabspaltung allein kann, je nachdem ein oder zwei Moleküle Wasser austreten, zu gesättigten und ungesättigten Keton- und Aldehyd-Alkoholen führen, z. B. zu $(C_6H_5)_2CH.CO.CH_2.OH$, $(C_6H_5)_2C(OH).CH_2.C{<}^{H}_{O}$, $(C_6H_5)_2C:CH.C{<}^{H}_{O}$. Aber auch die Entstehung ringförmiger Verbindungen ist möglich; so durch Ringschließung im Glycerinrest die eines Diphenyl-cyclopropanons, $(C_6H_5)_2C{<}^{CH_2}_{CO}$, oder, wenn die Kondensation zwischen dem Glycerinrest und einer Phenylgruppe erfolgt, die eines noch unbekannten Phenyl-indanons:

$$C_6H_4{<}^{CH_2.CO}_{CH.C_6H_5}{>} \text{ (Ring: } C_6H_4 \text{ mit } CH_2, CO, CH.C_6H_5).$$

Bei der Oxydation müßten alle jene Dehydrationsprodukte, in denen noch die offene Kette des Glycerinrestes vorhanden ist und ebenso das cyclische Diphenylpropanon Benzophenon liefern, während aus dem durch Ringschluß zwischen Phenyl- und Glycerinrest entstehenden Indanonderivat *o*-Benzoylbenzoesäure oder eine noch unbekannte *o*-Benzoyl-phenylessigsäure als Oxydationsprodukte zu erwarten wären. Die zur Orientierung ausgeführte Oxydation sowohl des krystallinischen als auch des öligen Gemisches der Dehydratationsprodukte ergab überwiegend Benzophenon neben einem Gemisch höhermolekularer Säuren, die sich auf Grund der verschiedenen

Löslichkeit ihrer Calciumsalze trennen ließen. Die beiden Säuren waren weder mit *o*-Benzoyl-benzoesäure, noch mit *o*-Benzoyl-phenylessigsäure identisch. Leider war ihre Menge so gering, daß eine nähere Untersuchung vorläufig unterbleiben mußte.

Sowohl der krystallinische als der ölige Anteil der Anhydroprodukte lieferten bei der Behandlung mit Hydroxylamin ein bei 109—111° schmelzendes Oxim einer Dianhydroverbindung $C_{15}H_{12}O$. Aus dem öligen Anteil gelang es, in sehr geringer Menge ein zweites, leicht veränderliches Oxim vom Schmp. 141—143° zu isolieren.

Die Einwirkung von Semicarbazid auf das krystallinische Anhydrisierungsgemisch führte zu einem bei 207—208° schmelzenden Semicarbazon einer Monoanhydroverbindung $C_{15}H_{14}O_2$. Aus den Mutterlaugen wurde ein bei 158—160° schmelzendes Semicarbazon erhalten, das der Analyse zufolge der Hauptmenge nach aus dem Semicarbazon einer Dianhydroverbindung $C_{15}H_{12}O$ bestand, dem aber noch das Semicarbazon eines Monodehydratationsprodukts beigemengt war. Aus dem öligen Anteil des Anhydrisierungsgemisches gelang nur die Isolierung des vorerwähnten hochschmelzenden Semicarbazons der Monoanhydroverbindung in geringer Menge. Das Hauptprodukt bildete ein dickflüssiges Öl, das nicht weiter untersucht wurde.

Schließlich wurde versucht, durch Destillation sowohl des Gemisches der festen und flüssigen Dehydratationsprodukte, als auch des flüssigen Anteils für sich, im luftverdünnten Raum einheitliche Verbindungen abzuscheiden. Die so erhaltenen Destillate besitzen die Eigenschaften der Aldehyde. Es gelang aber nicht, durch Behandlung mit ammoniakalischer Silberlösung, welche unter Silberabscheidung oxydierend wirkt, die dem Aldehyd entsprechende Säure zu erhalten. Die Analyse der unter 20 mm Druck bei 187—189° destillierenden Fraktion ergab Werte, die zwischen denen einer Mono- und Dianhydroverbindung, aber näher an letzterer, lagen. Das Destillat war also, wie zu erwarten, ein Gemisch, das durch Natriumbisulfit in ein krystallinisches Additionsprodukt und ein nicht mit Bisulfit reagierendes Öl getrennt werden konnte. Der durch Zerlegen der Bisulfitverbindung regenerierte Aldehyd bildete eine öldurchtränkte krystallinische Masse, aus der durch wiederholtes Umkrystallisieren in kleiner Menge eine einheitliche, bei 181—183° schmelzende Substanz erhalten wurde, deren Analyse auf die Formel $C_{15}H_{14}O_2$ (Monoanhydrid des Diphenyl-glycerins) stimmende Werte ergab. Auch das Produkt der Vakuumdestillation des öligen Anteils des Anhydrogemisches lieferte eine krystallisierte Natriumbisulfitverbindung,

aus der durch Zerlegen mit verdünnter Schwefelsäure ein Öl gewonnen wurde, das ein krystallisiertes Aldoxim vom Schmp. 138—141° gab. Es erwies sich ebenfalls als ein Gemisch, das überwiegend aus dem Oxim einer Dianhydroverbindung neben wenig von dem eines Monoanhydrids bestand. Ein anderer Teil des aus der Bisulfitverbindung regenerierten öligen Aldehyds schied allmählich eine neutrale, krystallinische Substanz ab, aus der durch Umkrystallisieren aus Alkohol eine einheitliche, bei 169—171° schmelzende Verbindung in sehr geringer Menge gewonnen werden konnte, die weder fuchsinschweflige Säure färbte, noch von ammoniakalischer Silberlösung und Kaliumpermanganat angegriffen wurde und daher als ein Umwandlungsprodukt des ursprünglichen Aldehyds aufzufassen ist.

1.1-Diphenyl-glycerin.

(In Gemeinschaft mit Kurt Zahn und Max Kinscher.)

Unter den in der ersten Mitteilung (l. c.) angegebenen Versuchsbedingungen wurden bei der Darstellung des Diphenylglycerins aus Glycerinsäure-methylester und überschüssigem Phenylmagnesiumbromid (1 : 4.5 Mol.) ungefähr 40 % der theoretischen Ausbeute erhalten.

Dadurch, daß wir in der Folge die Menge des Phenylmagnesiumbromids und des Lösungsmittels noch etwas erhöhten (5 g Glycerinsäureester, 5 g Magnesium, 32.1 g Brombenzol, 80 g Äther), gelang es, die Ausbeute an Diphenylglycerin auf 60 % der Theorie zu steigern.

Alkoholisches Ammoniak wirkt auf Diphenylglycerin im geschlossenen Rohr bei längerem Erhitzen auf 210° nicht ein.

1.1-Diphenyl-glycerin-2.3-diacetat, $(C_6H_5)_2C(OH).CH(O.CO.CH_3).CH_2.O.CO.CH_3$.

1. 1.5 Tle. Diphenylglycerin wurden in der 5—6-fachen Menge Pyridin gelöst und unter guter Kühlung 2 Tle. Acetylchlorid (etwas mehr als 3 Mol.) tropfenweise zugegeben. Nach längerem Stehen wurde mit Wasser und verdünnter Essigsäure versetzt und dadurch die Acetylverbindung als krystallinisch erstarrendes Öl abgeschieden. Ausbeute an Rohprodukt 2 Tle.

2. 1 Tl. Diphenylglycerin wurden mit 5 Tln. Essigsäureanhydrid während ¾ Stunden rückfließend gekocht und die erkaltete Flüssigkeit mit Wasser und verdünnter Sodalösung behandelt. Das Acetylderivat schied sich hierbei in krystallinischen weißen Klümpchen ab. Ausbeute an Rohprodukt 1.3 Tle.

Die auf die eine oder andere Art dargestellte Substanz wurde durch Umkrystallisieren aus wäßrigem Alkohol in farblosen, länglichen Blättchen oder flachen Nadeln erhalten, die bei 129—131° schmelzen und sich in den meisten der gebräuchlichen organischen Lösungsmittel schon in der Kälte, besonders aber in der Wärme sehr

leicht lösen. Nur in Wasser und Petroläther ist die Verbindung fast unlöslich. Aus Benzol-Petroläther krystallisiert sie in feinen, weißen Nadeln, aus absolutem Alkohol bei langsamer Ausscheidung in durchsichtigen Tafeln und aus übersättigten Lösungen in wäßrigem Alkohol, die Äther enthalten, in kurzen, derben Prismen, welche frei sind von Krystallwasser und Krystallalkohol.

0.2685 g Sbst.: 0.6825 g CO_2, 0.15 g H_2O.
$C_{19}H_{20}O_5$. Ber. C 69.51, H 6.1.
Gef. » 69.33, » 6.25.

1.1-Diphenyl-glycerin-2.3-dibenzoat,
$(C_6H_5)_2C(OH).CH(.O.CO.C_6H_5).CH_2O.CO.C_6H_5$,

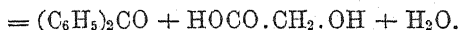
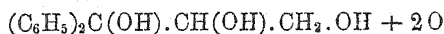
wurde durch tropfenweisen Zusatz von Benzoylchlorid (3 Tle.) zur gut gekühlten Lösung von Diphenylglycerin (1 Tl.) in Pyridin gewonnen. Die Lösung färbte sich hierbei rot. Nach längerem Stehen wurde sie mit Wasser und verdünnter Salzsäure bis zum Verschwinden des Pyridingeruchs versetzt und das sich krystallinisch ausscheidende Reaktionsprodukt aus Benzol-Petroläther umkrystallisiert.

Die Benzoylverbindung krystallisiert in feinen, weißen, kugelig gruppierten Nädelchen, die bei 180° schmelzen, sich fast gar nicht in Wasser und Petroläther, schwer in Äther, leicht in Aceton, Eisessig, Benzol, Pyridin und siedendem Methyl- und Äthylalkohol lösen, aus denen die Substanz in büschelförmig angeordneten, weißen Nadeln krystallisiert.

0.2007 g Sbst.: 0.5642 g CO_2, 0.0972 g H_2O.
$C_{29}H_{24}O_5$. Ber. C 76.99, H 5.31.
Gef. » 76.67, » 5.38.

Oxydation des Diphenyl-glycerins.

Die Oxydation geschah in Acetonlösung mit der 2 Atomen Sauerstoff entsprechenden Menge Kaliumpermanganat:

$$(C_6H_5)_2C(OH).CH(OH).CH_2.OH + 2O = (C_6H_5)_2CO + HOCO.CH_2.OH + H_2O.$$

3 g Diphenylglycerin wurden in 50 g Aceton gelöst und in kleinen Anteilen eine Lösung von 2.8 g $KMnO_4$ (ber. auf 2 Atome Sauerstoff 2.6 g) in 75 g Wasser zugegeben. Die Flüssigkeit wurde vom abgeschiedenen Braunstein abfiltriert, dieser mit siedendem Aceton und Wasser ausgewaschen und die vereinigten farblosen Filtrate in einer flachen Schale behufs Verdunstung des Acetons einige Zeit stehen gelassen. Eine Probe des Filtrats gab mit ammoniakalischer Silberlösung einen Silberspiegel, was auf das Vorhandensein von Glykolaldehyd hinweist.

Nachdem der größte Teil des Acetons aus dem Filtrat verdunstet war, wurde die milchig getrübte Flüssigkeit mit Wasserdampf destilliert und das

übergegangene Benzophenon zu seiner Identifizierung in das Phenylhydrazon übergeführt, das, aus Alkohol umkrystallisiert, sich in fast farblosen, gezackten, derben, bei 137° schmelzenden Nadeln abschied.

Der Rückstand von der Wasserdampfdestillation wurde auf dem Wasserbade eingeengt, worauf noch eine kleine Menge unangegriffenes Diphenylglycerin auskrystallisierte. Eine Probe des neutralisierten Filtrats gab mit basischer Bleiacetatlösung einen reichlichen Niederschlag des schwer löslichen basischen Bleiglykolats. Eine andere Probe des Filtrats wurde mit Essigsäure schwach angesäuert und mit Chlorcalcium auf Oxalsäure geprüft. Die Lösung blieb klar.

Dehydratationsprodukte des Diphenyl-glycerins.

Wie schon eingangs bemerkt, wird das Diphenylglycerin durch heiße verdünnte Schwefelsäure in ein schwer trennbares Gemisch von festen und öligen Anhydroverbindungen übergeführt, deren Konstitution aufzuklären bisher noch nicht gelungen ist. Die nachfolgend zu beschreibenden Versuche können daher nur als orientierende und vorläufige gelten.

1.1-Diphenyl-glycerin und verdünnte Schwefelsäure.

Wird 1 Tl. Diphenylglycerin mit 10 Tln. 20-prozentiger Schwefelsäure eine Viertelstunde über freier Flamme rückfließend gekocht, so verwandelt sich die Substanz in ein in Wasser fast unlösliches, gelbes Öl, das ausgeäthert und nach Entfernung des Äthers längere Zeit einer Temperatur unter 0° ausgesetzt, zum Teil zu krystallisieren beginnt. Das Produkt bildet eine öldurchtränkte, krystallinische Masse, aus der sich die öligen Anteile am besten durch Verreiben mit kaltem, wäßrigem Alkohol herauslösen lassen, doch geht hierbei immer auch etwas von der krystallisierten Substanz in den Alkohol über.

Untersuchung der krystallisierenden Dehydratationsprodukte.

Die Ausbeute an krystallinischem Rohprodukt beträgt ungefähr 15—20 % vom Gewicht des angewandten Diphenylglycerins. Die Substanz schmilzt unscharf bei 113—117° und erwies sich in fast allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, Petroläther ausgenommen, als besonders in der Wärme leicht löslich.

Versuche, das Produkt durch Behandeln mit wenig kaltem Benzol, Methyl- oder Äthylalkohol in seine Bestandteile zu zerlegen, führten zu keinem sicheren Ergebnis. Sowohl die nach dem Verdunsten der Lösungen hinterbleibenden Rückstände, als auch das Ungelöste besaßen unscharfe Schmelzpunkte. So zeigte z. B. der nach dem Verdunsten des Benzolauszugs erhaltene Rückstand den Schmp. 102—108°, der vom Benzol nicht gelöste Teil

den Schmp. 120—130°. Nach dem Behandeln des Rohproduktes mit Alkohol schmolz das Ungelöste zwischen 120° und 141°, bei Verwendung von Methylalkohol zeigte der Rückstand den Schmp. 143—147°.

Wurde das Rohprodukt in wenig Aceton, in dem es sich sehr leicht löst, aufgenommen, die Lösung mit Alkohol versetzt und die warme Mischung unter Zusatz von wenig Wasser stehen gelassen, so krystallisieren weiße Nädelchen aus, deren Schmelzpunkt, je nachdem man langsam oder rasch erwärmt, zwischen 124° und 145° liegt. Der Schmelzpunkt selbst war aber ziemlich scharf. Aus 1.5 g des Rohproduktes wurden 0.37 g dieser Substanz erhalten. Nach dem Trocknen des Produktes im Toluölbade betrug der Gewichtsverlust nur 0.15 %.

0.2126 g Sbst.: 0.6421 g CO_2, 0.118 g H_2O.

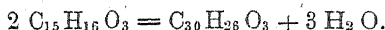
$C_{30}H_{26}O_3$. Ber. C 82.94, H 5.99.
Gef. » 82.37, » 6.21.

Dieselbe Substanz wurde nochmals aus der Aceton-Alkohol-Mischung unter Zusatz von Wasser umkrystallisiert und so weiße Nadeln erhalten, die nun bei langsamem Erwärmen den Schmp. 135—136°, bei raschem Erhitzen den Schmp. 142° besaßen.

0.2142 g Sbst.: 0.6464 g CO_2, 0.1186 g H_2O.

$C_{30}H_{26}O_3$. Ber. C 82.94, H 5.99.
Gef. » 82.30, » 6.19.

Die Analysen stimmen ziemlich genau auf ein Produkt, das aus 2 Mol. Diphenylglycerin durch Austritt von 3 Mol. Wasser entstanden ist.

$$2\,C_{15}H_{16}O_3 = C_{30}H_{26}O_3 + 3\,H_2O.$$

Ob in dieser Substanz in der Tat eine einheitliche Verbindung vorliegt, muß vorläufig dahingestellt bleiben.

Die Acetylierung des krystallisierten Rohproduktes mit Essigsäureanhydrid lieferte ein aromatisch riechendes, gelbes Öl, das nicht zum Krystallisieren zu bringen war und nicht weiter untersucht wurde.

Oximierung. Die alkoholische Lösung des krystallinischen Rohproduktes wurde mit salzsaurem Hydroxylamin und Natriumcarbonat, in Wasser gelöst, vermischt und die Flüssigkeit 2 Stunden rückfließend erwärmt. Der durch Eindunsten von Alkohol befreite Rückstand bildete eine öldurchtränkte, krystallinische Masse, der durch Behandeln mit Petroläther die öligen Anteile entzogen werden konnten.

Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von etwas Äther, dann aus Benzol-Petroläther, wurde ein bei 109—111° schmelzendes Oxim erhalten, das aus Alkohol in flachen Nadeln, aus Benzol-Petroläther in kleinen Täfelchen krystallisierte.

0.2018 g Sbst.: 11.5 ccm N (20°, 749 mm).

$C_{15}H_{13}ON$. Ber. N 6.28. Gef. N 6.42.

Der gefundene Stickstoffgehalt entspricht der Zusammensetzung des Oxims, $C_{15}H_{12}:N.OH$, einer Dianhydroverbindung.

Die Mutterlauge von dem auskrystallisierten Oxim enthielt beträchtliche Mengen eines niedriger und unscharf schmelzenden Oximgemisches.

Semicarbazone. Ihre Darstellung geschah durch rückfließendes Erwärmen einer alkoholischen Lösung des Gemisches der krystallinischen Dehydratationsprodukte mit einer konzentrierten, wäßrigen Lösung von salzsaurem Semicarbazid und Natriumcarbonat im Überschuß. Nach vorsichtigem Eindunsten der Lösung schied sich ein Gemisch von Semicarbazonen krystallinisch aus. Das Produkt wurde mit Wasser gewaschen und viermal aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Es wurden so prismatisch ausgebildete Kryställchen erhalten, die scharf bei 207—208° unter Zersetzung schmolzen und sich schwer in heißem Wasser, kaltem Alkohol, Aceton und Benzol, leicht in heißem, wasserhaltigem Alkohol, siedendem Aceton und Eisessig lösten.

0.2169 g Sbst.: 0.5391 g CO_2, 0.1201 g H_2O. — 0.0508 g Sbst.: 6.9 ccm N (21°, 737 mm).

$C_{16}H_{17}O_2N_3$. Ber. C 67.80, H 6.01, N 14.84.
Gef. » 67.79, » 6.19, » 14.90.

Die Verbindung ist somit das Semicarbazon einer Monoanhydroverbindung des Diphenylglycerins.

Die alkoholisch-wäßrige Mutterlauge von der letzten Krystallisation schied beim Verdunsten eine kleine Menge eines bei 203—205° schmelzenden Gemisches von farblosen Prismen und sechseckigen Blättchen ab, das wesentlich wohl aus dem vorstehend beschriebenen Semicarbazon bestand. Die Mutterlaugen der vorhergehenden Krystallisationen ergaben ein Gemisch von in Alkohol leicht löslichen Schüppchen und Nadeln, die mit wenig Benzol in der Wärme behandelt wurden. Aus der Lösung krystallisierten zuerst sternförmig gruppierte, bei 156—157° schmelzende weiße Nädelchen, später gelblich gefärbte Prismen vom Schmp. 134—143°. Der vom Benzol nicht gelöste Rückstand schmolz unscharf bei 160—188°. Der hohe Schmelzpunkt der Substanz weist darauf hin, daß in ihr noch etwas von dem oben beschriebenen, hochschmelzenden, in kaltem Benzol schwer löslichen Semicarbazon enthalten ist. Das Gemisch wurde daher nochmals mit Benzol bei Zimmertemperatur digeriert. Der in das Benzol übergegangene Anteil krystallisierte daraus in langen, derben, zugespitzten Prismen vom Schmp. 156—158°. Die nochmals aus wäßrigem Alkohol umkrystallisierte Substanz schmolz nun bei 158—160°. Die anscheinend einheitliche Verbindung gab bei der Analyse folgendes Resultat:

0.1119 g Sbst.: 0.293 g CO_2, 0.0627 g H_2O.

$C_{16}H_{17}O_2N_3$. Ber. C 67.80, H 6.01.
$C_{16}H_{15}ON_3$. » » 72.45, » 5.66.
Gef. » 71.41, » 6.26.

Aus der Analyse ergibt sich, daß das Semicarbazon noch keineswegs einheitlich ist, sondern aus einem Gemisch von viel Semicarbazon einer Dianhydroverbindung mit wenig von dem einer Monoanhydroverbindung, letzteres wahrscheinlich identisch mit dem schon beschriebenen hochschmelzenden Semicarbazon, besteht. Aus dem Verhalten der krystallinischen Dehydratationsprodukte gegen Semicarbazid geht hervor, daß in dem Gemisch mindestens drei, wenn nicht vier verschiedene, mit Semicarbazid reagierende Anhydroverbindungen enthalten sein müssen, deren vollständige Trennung und Reindarstellung in Form ihrer Semicarbazone nur bei einem größeren Aufwand an Material, als uns bisher zur Verfügung stand, ausführbar sein wird.

Oxydation. Für die Oxydation des Gemisches der krystallinischen Dehydratationsprodukte wurde 1 Tl. derselben in 30 Tln. Aceton gelöst und dazu eine Lösung von 2.86 Tln. Kaliumpermanganat in 20 Tln. Wasser portionsweise bei Zimmertemperatur zugegeben. Nach 12 Stunden war die über dem Braunstein stehende Flüssigkeit farblos geworden. Dieser wurde durch Filtration getrennt, mit Aceton und Alkohol ausgekocht und die vereinigten Filtrate durch vorsichtiges Erwärmen von den organischen Lösungsmitteln befreit. Aus der milchig getrübten Flüssigkeit scheidet sich ein gelbes Öl ab, das den Geruch des Benzophenons zeigte. Es wurde mit Äther extrahiert und zu seiner Identifizierung in das bei 137° schmelzende Benzophenon-phenylhydrazon übergeführt.

Aus dem Auftreten des in beträchtlicher Menge als Oxydationsprodukt entstehenden Benzophenons läßt sich schließen, daß in dem Anhydrisierungsgemisch Verbindungen enthalten sein müssen, in denen noch die offene Kette des ursprünglichen Glycerinrestes vorhanden ist. Auch ein *gem.*-Diphenyl-*cyclo*-propanon, dessen Entstehung aus Diphenylglycerin durch Abspaltung zweier Moleküle Wasser möglich ist, würde bei der Oxydation Benzophenon bilden können.

In dem vom Benzophenon befreiten wäßrigen Filtrat mußten die bei der Oxydation entstandenen Säuren als Kaliumsalze vorhanden sein.

Beim Ansäuern schieden sich die sauren Oxydationsprodukte ölig aus und wurden durch mehrfaches Ausschütteln mit Äther der Lösung entzogen. Der Ätherauszug hinterließ nach dem Verdunsten einen schwach gelblich gefärbten, aus Prismen und feinen Nadeln bestehenden Rückstand. Eine Probe davon schmolz in siedendem Wasser und löste sich auf weiteren Wasserzusatz. Beim Erkalten trübte sich die Lösung und schied dann weiße, unscharf bei 120—131° schmelzende Nadeln ab, die beim Erhitzen im Proberohr destillierten. Das krystallinisch erstarrende Destillat löste sich wieder auf Zusatz von wenig Alkali. Nach dem Ansäuern krystallisierte wieder ein Gemisch von derben Prismen und langen, feinen Nadeln aus, das nun bei 133—141° schmolz. Da in dem Oxydationsprodukt möglicherweise *o*-Benzoyl-benzoesäure oder

o-Benzoyl-phenyl-essigsäure bezw. ein Gemisch der beiden Säuren vorliegen konnte, wurde eine Probe davon zur Überführung der ersteren Säure in Anthrachinon mit konzentrierter Schwefelsäure erhitzt. Anthrachinon war aber nicht nachweisbar. Zur Orientierung wurde eine Analyse des Säuregemisches ausgeführt.

0.1578 g Sbst.: 0.4418 g CO_2, 0.0837 g H_2O.

$C_{14}H_{10}O_3$.	Ber. C	74.34,	H 4.42.
$C_{15}H_{12}O_3$.	» »	75.0,	» 5.0.
	Gef. »	76.36,	» 5.92.

Die gefundenen Werte für Kohlenstoff und Wasserstoff liegen somit über den der Zusammensetzung der beiden Säuren entsprechenden Prozentzahlen.

Zur Zerlegung des Säuregemisches wurde es mit wenig kaltem Benzol digeriert. Der in Lösung gegangene Teil schied sich nach dem Verdunsten des Benzols krystallinisch ab, begann bei 98° zu sintern und schmolz unscharf bei 126—143°, während der ungelöst bleibende Rückstand zwischen 125° und 140° flüssig wurde. Die in Benzol löslichen und unlöslichen Produkte wurden nun, jedes für sich, in verdünntem Ammoniak gelöst, der Überschuß des letzteren durch Erwärmen vertrieben und die beiden Lösungen der Ammoniumsalze heiß mit Chlorcalcium versetzt. Dieses schied aus dem Ammoniumsalz des in Benzol löslichen Anteils sofort ein schwerlösliches, feinpulveriges Calciumsalz ab, während aus dem Ammoniumsalz des in Benzol ungelöst bleibenden Rückstandes erst nach einigen Minuten ein Calciumsalz in feinen weißen Nädelchen auskrystallisierte. Die beiden Calciumsalze, noch heiß abfiltriert und ausgewaschen, wurden mit wenig heißer, verdünnter Salzsäure zersetzt. Aus der heißen, salzsauren Lösung des unlöslichen Calciumsalzes schieden sich beim Erkalten rasch kurze, gefiederte Nadeln einer scharf bei 155—157° schmelzenden Säure ab, während aus der angesäuerten Lösung des in Nadeln krystallisierenden Calciumsalzes erst nach einigen Stunden lange, dünne Nadeln einer Säure auskrystallisierten, deren Schmp. bei 144—147° lag. Zu einer näheren Untersuchung reichte die Menge der so erhaltenen Säuren nicht hin. Jedenfalls is aber damit ein Weg zur Trennung des Säuregemisches gegeben.

Untersuchung des flüssigen Anteils der Dehydratationsprodukte.

Wie schon angegeben, läßt sich der flüssige Anteil der durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf Diphenylglycerin entstehenden Wasserabspaltungsprodukte von dem krystallinisch erstarrenden Substanzgemisch durch Behandeln mit kaltem, verdünntem Alkohol trennen. Die Trennung ist aber nicht vollständig, weil auch die festen Produkte in wäßrigem Alkohol etwas löslich sind.

Der flüssige Anteil der Anhydroverbindungen ist in kaltem Wasser unlöslich, schwer löslich in Petroläther, sehr leicht löslich in fast allen anderen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Alle Versuche,

das flüssige Gemisch in krystallisierte Form zu bringen, schlugen bisher fehl. Die Ausbeute an Öl beträgt ungefähr 80 % von der Gesamtmenge der Anhydrisierungsprodukte. Zur Orientierung wurde das Öl analysiert und für diesen Zweck eine Probe davon in Äther gelöst, filtriert und in vacuo bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0.2793 g Sbst.: 0.8449 g CO_2, 0.155 g H_2O.

$C_{30}H_{26}O_3$. Ber. C 82.94, H 5.99.
Gef. » 82.51, » 6.21.

Wie ersichtlich, zeigt auch das Öl, ebenso wie eine aus dem krystallisierten Substanzgemisch erhaltene Fraktion (s. o.), die Zusammensetzung eines aus 2 Molekülen Diphenylglycerin durch Austritt von 3 Molekülen Wasser entstandenen Anhydrids. Es erscheint jedoch ausgeschlossen, daß eine so hochmolekulare Substanz $C_{30}H_{26}O_3$ in nennenswerter Menge in dem Öl vorhanden sein könnte, ganz abgesehen davon, daß die Untersuchung des öligen Anteils ergeben hat, daß er aus einem Gemisch verschiedener Anhydrisierungsprodukte besteht. Aus dem Resultat der Analyse des flüssigen Produkts läßt sich vielmehr der Schluß ziehen, daß es aus annähernd gleichen Mengen von Mono- und Dianhydroverbindungen besteht.

Oximierung. Das Öl wurde in alkoholisch-wäßriger Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin und Natriumcarbonat in geringem Überschuß 2—3 Stdn. rückfließend erhitzt. Nach dem Verdunsten des Alkohols schied sich eine öldurchtränkte, krystallinische Masse ab, aus der durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol ein weiße, flache Nadeln bildendes Oxim vom Schmp. 109—110° isoliert werden konnte. Es löst sich in verdünnter Natronlauge und wird daraus durch Kohlendioxyd oder verdünnte Essigsäure unverändert wieder abgeschieden.

0.1271 g Sbst.: 7.3 ccm N (15°, 741 mm).

$C_{15}H_{13}ON$. Ber. N 6.28. Gef. N 6.51.

Die Substanz ist somit das Oxim einer Dianhydroverbindung des Diphenylglycerins und identisch mit dem aus dem krystallisierten Anhydrisierungsgemisch erhaltenen Oxim (s. o.).

Bei einem weiteren Oximierungsversuch gelang es, dem mit Äther ausgeschüttelten Reaktionsprodukt durch wiederholte Behandlung mit verdünnter Natronlauge ein Oxim zu entziehen, das sich beim Ansäuern in Form einer milchigen Trübung abschied. Es wurde mit Äther ausgeschüttelt und nach dem Verdunsten des Extraktionsmittels durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol in seideglänzenden, langen, flachen Nadeln vom Schmp. 141—143° erhalten. Die nur in sehr kleinen Mengen gewonnene Substanz ist wenig haltbar und verwandelt sich beim Aufbewahren im Exsiccator schon nach zwei Tagen in ein grünliches Öl. Möglicherweise liegt in der Verbindung ein Aldoxim vor, das spontan unter Wasserabspaltung in das entsprechende Nitril übergeht.

Semicarbazone. Die Einwirkung des salzsauren Semicarbazids auf das ölige Dehydratationsgemisch geschah in der schon angegebenen Art (s. o.).

Nach dem Verdunsten des Alkohols resultierte eine dickflüssige, grünlich-gelbe Masse, aus der sich allmählich Kryställchen abschieden, deren Menge aber auch bei längerem Aufbewahren und Verreiben der Masse mit Alkohol und Essigäther nicht weiter zunahm. Die krystallinische Ausscheidung, aus Alkohol umkrystallisiert, bildete bei 206—207° schmelzende, weiße Nadeln, die mit dem aus dem krystallinischen Anhydrisierungsgemisch gewonnenen hochschmelzenden Semicarbazon (s. o.) identifiziert werden konnten. Die Hauptmenge des Reaktionsprodukts in krystallisierte Form zu bringen, gelang nicht.

In dem öligen Dehydratationsprodukt sind somit neben anderen Substanzen dieselbe Mono- und Dianhydroverbindung enthalten, die aus dem krystallinischen Gemisch in Gestalt ihres Semicarbazons bezw. Oxims isoliert werden konnten.

Oxydation. Die Oxydation wurde wie die des krystallisierten Gemisches der Anhydroverbindungen in Acetonlösung mit wäßriger Kaliumpermanganatlösung im Überschuß bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt.

1 Tl. des öligen Produkts, in 15 Tln. Aceton gelöst, wurde mit 2.86 Tln. Permanganat in 25 Tln. Wasser portionsweise versetzt. Nach mehrstündigem Stehen war die Lösung entfärbt. Der Braunsteinniederschlag wurde abfiltriert, in Wasser suspendiert und im Wasserdampfstrom destilliert. Es ging Benzophenon in reichlicher Menge über, das durch sein bei 137° schmelzendes Phenylhydrazon identifiziert wurde. Das Filtrat vom Braunstein, das die sauren Oxydationsprodukte enthalten mußte, wurde eingeengt. Hierbei trat partielle Zersetzung, wahrscheinlich infolge der kondensierenden Wirkung freien Alkalis, unter Abscheidung bräunlicher, halbfester Massen ein. Das Filtrat davon wurde angesäuert und die ölig ausfallenden Oxydationsprodukte mit Äther ausgezogen. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb ein stark nach Essigsäure riechendes grünes Öl, aus dem sich nach eintägigem Stehen einige Krystalle absetzten, deren Menge sich bei längerem Aufbewahren nicht vermehrte. Das Öl mit den darin suspendierten Kryställchen wurde mit Wasser ausgekocht und vom Ungelösten abfiltriert. Aus dem eingeengten Filtrat schieden sich sternförmig gruppierte Nadeln neben wetzsteinähnlich ausgebildeten Krystallen ab. Das Gemisch begann bei 119° zu sintern und schmolz unscharf bei 123—145°. Für eine nähere Untersuchung war die Substanzmenge nicht ausreichend. Es wurde dann der nach dem Auskochen mit Wasser verbleibende Rückstand in verdünntem, wäßrigem Ammoniak gelöst. Die so erhaltene Ammoniumsalzlösung schäumte beim Schütteln, was auf die Anwesenheit hochmolekularer Kondensationsprodukte hinwies. Aus dieser Lösung wurde das überschüssige Ammoniak verflüchtigt und dann eine Probe der heißen Flüssigkeit mit Chlorcalcium versetzt. Die Lösung blieb auch nach langem Stehen klar, im Gegensatz zu den bei der Oxydation des krystallinischen Anhydrisierungsgemisches entstehenden Säuren, die schwer

lösliche Calciumsalze bilden (s. o.). Wird die Ammoniumsalzlösung angesäuert, so fällt neben wenig einer amorphen Säure, die wahrscheinlich die Ursache des Schäumens der ammoniakalischen Lösung ist, ein Gemisch von flachen Nadeln und Täfelchen aus, das bei 112° sintert und zwischen 114—133° schmilzt.

Das Verhalten des flüssigen Dehydratationsgemisches bei der Oxydation, die zur Entstehung reichlicher Mengen von Benzophenon führt, läßt den Schluß zu, daß das Gemisch überwiegend aus Verbindungen besteht, in denen die offene Kette des Glycerinrestes noch vorhanden sein muß. Eventuell kann in dem Gemisch auch ein cyclisches Trimethylenderivat enthalten sein, das bei der Oxydation ebenfalls Benzophenon liefern müßte. Ferner weist das Ergebnis der vorläufigen orientierenden Untersuchung des bei der Oxydation in geringer Menge entstehenden Säuregemisches darauf hin, daß diese z. T. leicht veränderlichen Säuren nicht identisch sind mit denen, die bei der Oxydation der krystallinischen Anhydrisierungsprodukte auftreten.

Destillation der Dehydratationsprodukte.

Da möglicherweise durch Destillation eine Zerlegung des bei der Dehydratation des Diphenylglycerins entstehenden Substanzgemisches in leichter und schwerer flüchtige Verbindungen zu erzielen sein konnte, wurde das Gemisch der festen und flüssigen Produkte zusammen der Destillation im luftverdünnten Raum unterworfen. Bei 20 mm Druck wurde aus 10 g des Gemisches eine bei 187—189° übergehende Fraktion als bräunlichgelbes, schweres Öl erhalten. Der Destillationsrückstand bildete eine braune harzige Masse.

Da das ölige Destillat nicht krystallisierte, wurde es nochmals in vacuo destilliert und so ein bei 176—178° (20 mm Druck) siedendes Öl erhalten, das anfangs rotgelb war, aber sich bald entfärbte. Ausbeute 53% vom Gewicht der angewandten Substanz. Das Produkt zeigte die Eigenschaften eines Aldehyds, denn es färbte fuchsinschweflige Säure rot, reduzierte ammoniakalische Silberlösung und gab mit Natriumbisulfit ein krystallinisches Additionsprodukt. Trotz des konstanten Siedepunkts war aber das Öl, wie die Analyse ergab, keine einheitliche Verbindung.

0.3663 g Sbst.: 1.1391 g CO_2, 0.1999 g H_2O. — 0.3685 g Sbst.: 1.1431 g CO_2, 0.2007 g H_2O.

$C_{15}H_{14}O_2$. Ber. C 79.64, H 6.19.
$C_{15}H_{12}O$. » » 86.54, » 5.77.
Gef. » 84.81, 84.60, » 6.07, 6.05.

Wie ersichtlich, besteht das Öl aus einem Gemisch, dessen Zusammensetzung zwischen der einer Mono- und Di-anhydrover-

bindung des Diphenylglycerins, $C_{15}H_{16}O_3$ liegt und zwar muß darin das Dianhydroderivat in überwiegender Menge vorhanden sein.

Ein Versuch, durch Oxydation mit ammoniakalischer Silberlösung den Aldehyd in die entsprechende Säure überzuführen, führte nicht zum Ziel. Beim Schütteln des öligen Destillats mit überschüssiger Natriumbisulfitlösung scheidet sich eine öldurchtränkte, krystallinische Bisulfitverbindung aus, der das anhaftende, nicht mit Bisulfit reagierende Öl durch Ausschütteln mit Äther entzogen wurde. Es bildete nach dem Verdunsten des Äthers eine grünlichgelbe, ölige Flüssigkeit, die auch bei nochmaligem Schütteln mit konzentrierter Bisulfitlösung nicht reagierte.

Durch Zerlegen der vorerwähnten Bisulfitverbindung mit verdünnter Schwefelsäure entstand ein gelbes Öl, das, mit Äther extrahiert, nach dem Verdunsten des Lösungsmittels kleine Kryställchen abzuscheiden begann und nach einigen Tagen zu einer gelblichen, noch Öl enthaltenden Krystallmasse erstarrte. Durch Behandeln der Masse mit Petroläther ließ sich der ölige Anteil beseitigen. Der in Petroläther unlösliche, krystallinische Rückstand wurde in wenig Benzol gelöst und mit Petroläther überschichtet. Nach einigem Stehen schied sich ein Brei von flachen, kurzen, farblosen Nadeln ab, die bei 146° zu sintern begannen und bei 158—161° zu einer trüben Flüssigkeit schmolzen. Die Substanz war somit nicht einheitlich. Auch durch zweimaliges Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol konnte eine einheitliche Verbindung nicht erhalten werden. Die erste Krystallisation daraus schmolz unscharf bei 149—150°, die zweite bei 155—160°. Erst als diese zweite Krystallfraktion nochmals in Aceton-Petroläther gelöst worden war, krystallisierte daraus ein einheitliches Produkt in feinen, weißen, doppelpinselförmig angeordneten Nadeln, die bei 181—183° schmolzen.

0.1035 g Sbst.: 0.3025 g CO_2, 0.0541 g H_2O.

$C_{15}H_{14}O_2$. Ber. C 79.64, H 6.19.
Gef. » 79.71, » 5.81.

Diese hochschmelzende, neutrale Substanz besitzt somit die Zusammensetzung einer Monoanhydroverbindung des Diphenylglycerins. Zu einer näheren Untersuchung war ihre Menge nicht ausreichend. Der hohe Schmelzpunkt der Verbindung und ihr Unvermögen, fuchsinschweflige Säure zu röten, weisen darauf hin, daß sie in dem aus der Bisulfitverbindung regenerierten, die Reaktionen eines Aldehyds zeigenden Öl ursprünglich nicht vorhanden, sondern daraus erst allmählich, vielleicht durch Polymerisation, entstanden war.

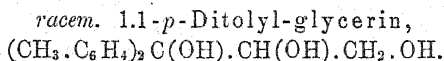
Die Hauptmenge des krystallinischen Substanzgemisches, in das sich das aus der Bisulfitverbindung regenerierte Öl beim Aufbewahren verwandelt hatte,

fand sich in den Mutterlaugen von den verschiedenen Krystallfraktionen, aus denen schließlich die bei 181—183° schmelzende Verbindung isoliert werden konnte. Diese krystallinischen, unscharf schmelzenden Substanzgemische wurden vorläufig nicht weiter untersucht.

Destillation des flüssigen Anteils der Dehydratationsprodukte.

6 g des von dem krystallinischen Anteil getrennten Öles wurden unter 30 mm Druck destilliert. Bei 190° begann das Sieden. Die Hauptmenge destillierte bei 200—205°. Von 205—220° ging dann noch eine kleine Quantität eines süßlich blumenartig riechenden, rotbraunen Öles über. Im Kolben blieb ein brauner, amorpher Rückstand. Das Destillat (3.4 g) färbte fuchsinschweflige Säure rot, gab mit Natriumbisulfit ein krystallinisches, öldurchtränktes Additionsprodukt, dem der ölige Anteil mit Äther entzogen wurde. Dieses nicht mit Bisulfit reagierende Öl lieferte nach Behandlung mit Hydroxylamin in kleiner Menge ein aus Benzol-Petroläther gut krystallisierendes Oxim vom Schmp. 138—141°. Trotz des ziemlich scharfen Schmelzpunktes und seines einheitlichen Aussehens war das Oxim ein Gemisch, denn es gab bei der Analyse Werte, die auf ein Gemisch von Oximen der Mono- und Dianhydroverbindung schließen lassen.

Das aus der Bisulfitverbindung durch Zerlegen mit Schwefelsäure gewonnene gelbe Öl, das bei längerem Stehen nicht krystallisierte, wurde in Benzol gelöst und mit Petroläther überschichtet. Auch auf diese Art konnte eine Krystallisation nicht erzielt werden. Als aber der nach dem Verdunsten des Lösungsmittels verbleibende ölige Rückstand in wenig Alkohol gelöst wurde, schied sich rasch ein weißes, krystallinisches Pulver ab, während die Hauptmenge als Öl in Lösung blieb. Die feste Substanz krystallisierte aus Benzol-Petroläther in konzentrisch gruppierten, flachen, weißen Nadeln vom Schmp. 169—171°. Die Substanz ist unlöslich in Alkali, reduziert ammoniakalische Silberlösung nicht und wirkt auch nicht auf fuchsinschweflige Säure ein. Von Kaliumpermanganat wird die Lösung der Verbindung in Aceton bei Zimmertemperatur nicht angegriffen. Aus der Beständigkeit dieser hochschmelzenden Substanz gegen Oxydationsmittel geht hervor, daß sie keine Aldehydgruppe und auch nicht mehr die offene Kette des Glycerinrestes enthalten kann, sondern daß dieser in ringförmige Bindung getreten sein muß.

racem. 1.1-*p*-Ditolyl-glycerin, $(CH_3.C_6H_4)_2C(OH).CH(OH).CH_2.OH$.

(In Gemeinschaft mit Kurt Zahn.)

Wie für die Darstellung des Diphenylglycerins (l. c.) diente auch für die des *p*-Tolylderivates *racem.* Glycerinsäure-methylester, $CH_2(OH).CH(OH).COOCH_3$, als Ausgangsmaterial, auf das *p*-Tolymagnesiumbromid im Überschuß (5 Mol.) zur Einwirkung gelangte.

Aus 5 g Magnesium und 35.6 g *p*-Bromtoluol in 50 g trocknem Äther wurde unter Zusatz eines Körnchens Jod die Magnesiumverbindung hergestellt, zu der eine Suspension von 5 g Glycerinsäureester in Benzol-Äther tropfenweise gegeben wurde. Nach einstündigem rückfließendem Sieden blieb die Mischung noch 12 Stunden stehen und wurde dann unter Zusatz von Eis mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Die von der benzol-ätherischen Lösung getrennte wäßrige Flüssigkeit wurde zweimal mit wenig Äther ausgeschüttelt, die ätherischen Auszüge mit der Benzol-Äther-Lösung vereinigt und aus dieser nach dem Trocknen der größte Teil des Äthers abdestilliert. Da auch nach längerem Stehen keine Krystallisation eintrat, wurde vorsichtig Petroläther zugegeben, worauf sich allmählich das Reaktionsprodukt an den Gefäßwänden in Form von Krystallwärzchen ausschied, denen etwas ölige und harzige Nebenprodukte beigemengt waren, von denen sie durch Aufstreichen auf Ton und mehrmaliges Umkrystallisieren aus Benzol-Petroläther annähernd befreit werden konnten.

Ganz rein erhielten wir das Glycerinderivat durch Lösen in Aceton und vorsichtigen Wasserzusatz, wodurch die Beimengungen in amorphen Flocken gefällt wurden. Die nach dem Verdunsten des Filtrats hinterbleibende Substanz krystallisierten wir schließlich aus verdünntem Alkohol um und erhielten so das Ditolyl-glycerin in weißen, bei 116—117° schmelzenden Nadeln. Ausbeute 0.3 g. Eine beträchtliche Menge des *p*-Ditolylglycerins ist noch in den vereinigten Benzol-Petroläther-Mutterlaugen enthalten. Sie wurden abdestilliert und aus dem Rückstande durch Wasserdampfdestillation das als Nebenprodukt entstandene *p*-Ditolyl entfernt. Dem amorphen Destillationsrückstande wurde das Ditolylglycerin durch mehrmaliges Auskochen mit Wasser entzogen, die erkalteten Auszüge mit Essigester ausgeschüttelt und das so gewonnene Rohprodukt aus wäßrigem Alkohol umkrystallisiert. Die Gesamtausbeute an Ditolylglycerin betrug 20 % vom Gewicht des angewandten Glycerinesters. *p*-Ditolylglycerin ist sehr schwer löslich in kaltem Wasser und Petroläther, mäßig löslich in Schwefelkohlenstoff, etwas leichter in Äther und kaltem Benzol, leicht löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform, Eisessig und Essigester in der Wärme.

0.1278 g Sbst.: 0.3509 g CO_2, 0.0848 g H_2O.

$C_{17}H_{20}O_3$. Ber. C 75.00, H 7.25.

Gef. » 74.88, » 7.37.

racem. 1.1-Dibenzyl-glycerin, $(C_6H_5.CH_2)_2C(OH).CH(OH).CH_2.OH$,

wurde wie die vorstehend beschriebene Substanz aus 5 g Magnesium, 26.5 g reinem Benzylchlorid und 5 g Glycerinsäure-methylester dargestellt. Auch die weitere Behandlung der nach dem Zersetzen mit Eis und verdünnter Schwefelsäure resultierenden wäßrigen und benzol-

ätherischen Lösungen geschah in der schon angegebenen Weise. Die Umsetzung des Glycerinsäureesters mit Benzylmagnesiumchlorid verlief wie die mit *p*-Tolylmagnesiumbromid wenig glatt. Die Ausbeute an Dibenzyl-glycerin ist zwar etwas besser. Neben reichlichen Mengen des bei 51—52° schmelzenden Dibenzyls, das durch Destillation mit Wasserdampf vom Glycerinderivat getrennt wurde, hatten sich auch nichtflüchtige harzige und ölige Nebenprodukte gebildet, die nur durch verlustreiches Umkrystallisieren aus verschiedenen Lösungsmitteln vom Dibenzyl-glycerin getrennt werden konnten. Die Ausbeute an diesem betrug daher günstigstenfalls nur 15 % der Theorie. Das 1.1-Dibenzylglycerin krystallisiert in weißen, bei 93—94° schmelzenden Nadeln, deren Löslichkeitsverhältnisse ungefähr denen des *p*-Tolylderivates entsprechen.

0.2396 g Sbst.: 0.6569 g CO_2, 0.1574 g H_2O.

$C_{17}H_{20}O_3$. Ber. C 75.0, H 7.25.
Gef. » 74.77, » 7.29.

166. C. Paal: Über diarylsubstituierte Sorbite und Dulcite.

[Mitteil. a. d. Laborat. f. angew. Chemie d. Universit. Erlangen u. Leipzig.]

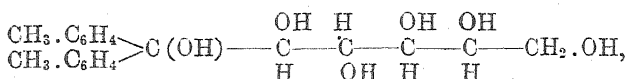
(Eingegangen am 6. Juni 1916.)

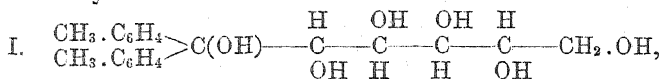
In einigen vor längerer Zeit erschienenen Mitteilungen wurde über Synthesen 1.1-diarylsubstituierter mehratomiger Alkohole berichtet, so in Gemeinschaft mit Kurt Zahn über 1.1-Diphenyl-glycerin[1]) aus Glycerinsäure-methylester, mit Max Kinscher über 1.1-Diphenyl-arabit[2]) aus Triacetyl-*l*-arabonsäurelacton, mit Franz Hoernstein über 1.1-Diphenyl-sorbit[3]) aus Tetraacetyl-*d*-glykonsäurelacton und mit Erich Weidenkaff über 1.1-Diphenyl-galaktohexit[4]) aus Tetraacetyl-*d*-galaktonsäurelacton, gewonnen durch Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf den vorgenannten Ester bezw. die Acetolactone. In der Folge wurden der Glycerinsäureester und die Acetolactone auch mit *p*-Tolylmagnesiumbromid und Benzylmagnesiumchlorid umgesetzt und so aus Glycerinsäureester *p*-Ditolyl- und Dibenzyl-glycerin, die in der vorangehenden Mitteilung beschrieben worden sind, und aus Triacetyl-*l*-arabonsäurelacton die entsprechenden Arabite erhalten, über welche

1) B. 40, 1819 [1907]. 2) B. 44, 3543 [1911].
3) B. 39, 1361, 2823 [1906]. 4) B. 39, 2827 [1906].

in Gemeinschaft mit M. Kinscher ebenfalls schon berichtet wurde (l. c.).

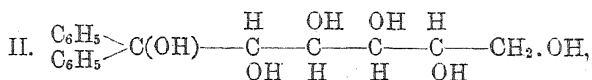
Die in Gemeinschaft mit Carl Küster ausgeführten und nachfolgend zu beschreibenden Versuche über die Einwirkung der beiden Grignardschen Verbindungen auf das Tetraacetyl-*d*-glykonsäurelacton führten zum 1.1-*p*-Ditolyl-sorbit:

$$\begin{array}{lcccccccccc} & & OH & & H & & OH & & OH & & \\ \begin{array}{l}CH_3.C_6H_4\\ CH_3.C_6H_4\end{array}\!\!>C(OH) & — & C & — & C & — & C & — & C & — & CH_2.OH, \\ & & H & & OH & & H & & H & & \end{array}$$

und zum analog konstituierten 1.1-Dibenzyl-sorbit. Mit Carl Roth wurden, wie ebenfalls im folgenden experimentellen Teil beschrieben, in analoger Weise aus dem Tetraacetyl-*d*-galaktonsäurelacton 1.1-*p*-Ditolyl-dulcit:

$$\text{I.}\quad \begin{array}{lcccccccccc} & & H & & OH & & OH & & H & & \\ \begin{array}{l}CH_3.C_6H_4\\ CH_3.C_6H_4\end{array}\!\!>C(OH) & — & C & — & C & — & C & — & C & — & CH_2.OH, \\ & & OH & & H & & H & & OH & & \end{array}$$

und 1.1-Dibenzyl-dulcit dargestellt.

Während man von der rechtsdrehenden *d*-Glykose über die *d*-Glykonsäure, ihr Lacton und Acetolacton, die alle die Ebene des polarisierten Lichts im gleichen Sinne wie das Ausgangsmaterial ablenken, zu den ebenfalls stark rechts drehenden 1.1-Diaryl-sorbiten gelangt, findet beim Übergang von der stark rechtsdrehenden *l*-Arabinose über die Zwischenglieder zu den diarylsubstituierten Arabiten eine zweimalige Umkehrung der optischen Drehungsrichtung statt. Dieselbe Erscheinung findet sich auch beim Übergang von der rechtsdrehenden *d*-Galaktose in die Diaryl-hexite. Auch hier weisen die Zwischenglieder, *d*-Galaktonsäure, Lacton und Acetolacton, Linksdrehung auf, während die aus letzterem entstehenden Diarylhexite wieder stark rechts drehen. Paal und Weidenkaff (l. c.) trugen daher seinerzeit Bedenken, den aus dem linksdrehenden Aceto-*d*-galaktonsäurelacton hervorgehenden 1.1-Diphenylhexit als Diphenyl-dulcit zu bezeichnen. Er wurde, um auf seine Abkunft hinzuweisen, Diphenyl-galaktohexit genannt. Berücksichtigt man aber, daß derartige Umkehrungen der optischen Drehungsrichtung, wie z. B. aus dem Übergang der rechtsdrehenden *l*-Arabinose und *d*-Galaktose in deren entgegengesetzt drehende Säuren ersichtlich ist, ohne Änderung der sterischen Konfiguration stattfinden können, so liegt kein ernstlicher Grund zur Annahme einer räumlichen Umlagerung beim Übergang vom Acetolacton zum Hexit vor, und es werden daher in der Folge die bei der Umsetzung des Aceto-*d*-galaktolactons mit den Grignardschen Verbindungen entstehenden Alkohole als Diaryl-dulcite bezeichnet.

In Gemeinschaft mit C. Roth wurde ferner der vorerwähnte, schon von Paal und Weidenkaff beschriebene 1.1-Diphenyl-dulcit:

$$\text{II.}\quad \begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!\!>\!C(OH)-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{OH}{C}}-\underset{H}{\overset{OH}{C}}-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-CH_2.OH,$$

etwas näher untersucht.

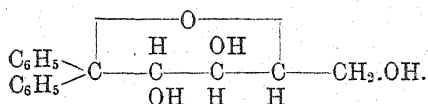
Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat zerfällt er ebenso wie das Diphenylglycerin (s. die voranstehende Mitteilung) und der Diphenylarabit (l. c.) in Benzophenon und in ein aliphatisches Oxydationsprodukt. Während es ohne Schwierigkeit gelang, das Benzophenon durch Überführung in sein Phenylhydrazon zu identifizieren, war es uns bei der geringen, zur Verfügung stehenden Menge des schwer zugänglichen Ausgangsmaterials nicht möglich, das leicht veränderliche aliphatische Oxydationsprodukt in reiner Form darzustellen.

Durch Acetylierung und Benzoylierung des Diphenyldulcits entsteht das Pentaacetyl- bezw. das Dibenzoyl-Derivat. Das tertiäre Hydroxyl bleibt bei der Acylierung unangegriffen.

Verdünnte Salpetersäure und auch andere verdünnte Säuren führen den rechtsdrehenden Diphenyl-dulcit in eine noch stärker linksdrehende Anhydroverbindung über:

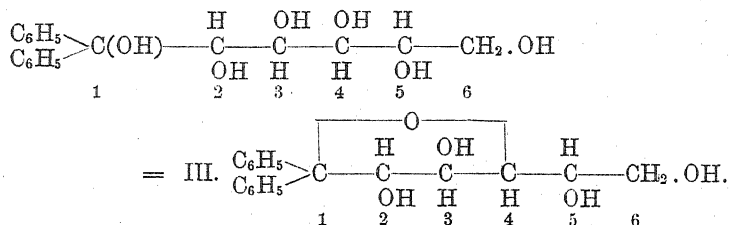
$$C_{18}H_{22}O_6 = H_2O + C_{18}H_{20}O_5.$$

Der Diphenyl-dulcit verhält sich also wie der 1.1-Diphenyl-arabit, der durch Einwirkung verdünnter Säuren unter Umkehrung der optischen Drehungsrichtung in ein gut krystallisierendes Monoanhydrid, $C_{17}H_{18}O_4$, übergeht, für welches auf Grund seines chemischen Verhaltens mit großer Wahrscheinlichkeit folgende Konstitutionsformel festgestellt werden konnte (l. c.):

$$\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!\!>\!\overbrace{C-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{OH}{C}}-\underset{H}{C}}^{O}-CH_2.OH.$$

Wie oben ausgeführt, wird aus dem Diphenyldulcit durch die oxydierende Wirkung des Kaliumpermanganats quantitativ Benzophenon abgespalten. Die durch Wasserabspaltung aus dem Diphenyldulcit hervorgehende Anhydroverbindung kann dagegen mit verdünnter Salpetersäure, durch deren anhydrisierende Wirkung die Substanz entsteht, längere Zeit erwärmt werden, ohne daß Benzophenon in nennenswerter Menge auftritt. Der im Diphenyldulcit vorhandene und durch Oxydationsmittel unter Übergang in Benzophenon leicht abspaltbare Diphenylcarbinolrest $(C_6H_5)_2C\!<^{OH}$ muß daher an

der Wasserabspaltung beteiligt sein und durch diesen Vorgang eine erhöhte Beständigkeit gegen Oxydationsmittel erfahren haben. Da die Anhydroverbindung auch nicht mit Phenylhydrazin reagiert, so ist anzunehmen, daß das durch Wasserabspaltung aus zwei Hydroxylgruppen entstandene Sauerstoffatom in ätherartiger Bindung als Glied eines heterocyclischen Ringes im Molekül der Anhydroverbindung vorhanden ist. Da ferner erfahrungsgemäß in Verbindungen von der Konstitution des Diphenyldulcits, bei denen die Möglichkeit zur Bildung drei-, vier-, fünf- und sechsgliedriger Ringe gegeben ist, die Entstehung des fünfgliedrigen Furanringes bevorzugt wird, so kann man mit Wahrscheinlichkeit den Übergang des Diphenyldulcits in seine Anhydroverbindung durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$\begin{array}{ccccccc} & & H & OH & OH & H & \\ {C_6H_5 \atop C_6H_5}\!>\!C(OH) & — & C & — C — & C & — C — & CH_2.OH \\ & & OH & H & H & OH & \\ 1 & & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 \end{array}$$

$$= \text{III.}\quad \begin{array}{cccccc} \multicolumn{4}{c}{\overbrace{\qquad\qquad O \qquad\qquad}} & & \\ & H & OH & & H & \\ {C_6H_5 \atop C_6H_5}\!>\!C — & C — & C — & C — & C — & CH_2.OH. \\ & OH & H & H & OH & \\ 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 \end{array}$$

Die Verbindung wäre daher als Tetrahydro-furan-Derivat und zwar als 1.1-Diphenyl-2.3-dihydroxy-4-äthyldiol-tetrahydrofuran zu bezeichnen.

1.1-Disubstituierte Sorbite.

(In Gemeinschaft mit Carl Küster.)

Das in den beiden früheren Mitteilungen (l. c.) beschriebene acetylierte Lacton der *d*-Glykonsäure war seinerzeit aus der nicht weiter gereinigten käuflichen Säure dargestellt worden und hatte bei der Analyse etwas zu hohe Werte für Kohlenstoff ergeben. Wir haben daher das für die nachfolgend zu beschreibenden Versuche dienende Acetolacton aus *d*-Glykonsäure dargestellt, die vorher über das Calciumsalz gereinigt worden war.

Die käufliche Säure wurde mit in Wasser suspendiertem, gefälltem Calciumcarbonat neutralisiert, die filtrierte Lösung eingeengt und das Calciumsalz mit Alkohol gefällt. Eine Probe des exsiccatortrocknen Salzes wurde analysiert.

0.3042 g Sbst.: 0.0122 g H_2O. — 0.2825 g Sbst. (wasserfrei): 0.0368 g CaO.

$C_{12}H_{22}O_{14}Ca + H_2O$. Ber. H_2O 4.02. Gef. H_2O 4.01.

$C_{12}H_{22}O_{14}Ca$. Ber. Ca 9.30. Gef. Ca 9.30.

Aus dem Calciumsalz wurde die freie Säure durch Fällung des Calciums mit der berechneten Menge Oxalsäure dargestellt und die auf dem

Wasserbade konzentrierte Säure in vacuo getrocknet. Aus der käuflichen Säure erhielten wir so ungefähr 90 % an gereinigtem Produkt.

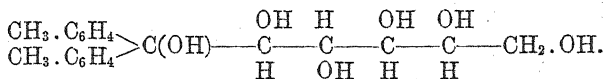
Die Acetylierung der Säure geschah in der schon beschriebenen Weise bei möglichst niederer Temperatur. Die in vacuo bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Substanz gab nun bei der Analyse auf die Zusammensetzung des Tetraacetyl-*d*-glykonsäurelactons gut stimmende Werte.

0.5207 g Sbst.: 0.9247 g CO_2, 0.2478 g H_2O. — 0.4356 g Sbst.: 0.7772 g CO_2, 0.2068 g H_2O.

$C_{14}H_{18}O_{10}$. Ber. C 48.55, H 5.20.
Gef. » 48.43, 48.66, » 5.30, 5.27.

Bestimmung des optischen Drehungsvermögens: L = 27.39 g Benzol, Sbst. = 0.6667 g, p = 2.434, spez. Gew. = 0.8993, l = 2.2, $\alpha = +4.54^0$ (Mittel aus 3 Ablesungen), $[\alpha]_D^{20} = +94.28^0$.

1.1-*p*-Ditolyl-sorbit,

$$\begin{matrix} CH_3.C_6H_4 \\ CH_3.C_6H_4 \end{matrix} > C(OH) - \overset{OH}{\underset{H}{C}} - \overset{H}{\underset{OH}{C}} - \overset{OH}{\underset{H}{C}} - \overset{OH}{\underset{H}{C}} - CH_2.OH.$$

Wie bei der Darstellung der Diphenylverbindung wurde ein Überschuß von *p*-Tolylmagnesiumbromid (13 Mol. statt der berechneten 10 Mol.) auf das Acetolacton einwirken gelassen.

Für den Versuch wurden 4.9 g Magnesium in 100 ccm Äther mit 37 g *p*-Bromtoluol unter Zusatz eines Körnchens Jod zur Reaktion gebracht und dazu unter ständigem Schütteln 5.5 g Acetolacton, in 50 ccm Benzol gelöst in ganz kleinen Anteilen gegeben. Läßt man die Lactonlösung rasch und in größeren Portionen zufließen, so vermindert sich die an sich geringe Ausbeute an Ditolylsorbit beträchtlich. Nach halbtägigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde das Reaktionsgemisch noch eine Stunde auf dem Wasserbade rückfließend erwärmt und dann zur erkalteten Flüssigkeit Eis und die zur Zersetzung erforderliche Menge 25-proz. Schwefelsäure gegeben. Eine Ausscheidung von Ditolylsorbit in der Berührungsschicht zwischen wäßriger und organischer Flüssigkeit findet hierbei, im Gegensatz zum Diphenylderivat, nicht statt. Die beiden Lösungen wurden getrennt. Aus der wäßrigen Flüssigkeit wurde durch Essigäther eine sehr geringe Menge des Reaktionsprodukts extrahiert. Die Hauptmenge desselben findet sich neben etwas Ditolyl und viel Methyl-*p*-ditolylcarbinol im Benzol-Aether-Gemisch gelöst. Um die Ausscheidung des letzteren möglichst zu verhindern, wurde die Lösung noch mit 50 ccm Äther verdünnt und dann allmählich mit kleinen, Mengen Petroläther vermischt. Dadurch wird der Ditolylsorbit als voluminöses, krystallinisches, schwach gelbliches Pulver abgeschieden und durch Filtration von der Mutterlauge getrennt.

Die Ausbeuten an Rohprodukt betrugen bei fünf Versuchen zwischen 0.5 und 0.8 g Zur Reinigung wurde der Ditolylsorbit zuerst

aus wenig trocknem Essigäther und dann aus siedendem Wasser umkrystallisiert. Die so erhaltenen Quantitäten an reiner Substanz schwankten zwischen 0.45—0.61 g = 8—10 % der theoretischen Menge.

Der *p*-Ditolyl-sorbit krystallisiert in weißen, zu Büscheln gruppierten Nadeln, die bei 169.5—170° schmelzen und sich fast gar nicht in Petroläther, schwer in Wasser, Äther, Benzol und Alkohol in der Kälte, leicht in Methyl- und Äthylalkohol, Aceton und Essigester in der Wärme lösen. Bei Zimmertemperatur lösen 100 Tle. Wasser 0.333 Tle. und 100 Tle. Alkohol 0.89 Tle. Ditolylsorbit. Die aus Wasser krystallisierte Substanz ist frei von Krystallwasser.

0.0848 g Sbst.: 0.2058 g CO_2, 0.0562 g H_2O. — 0.1352 g Sbst.: 0.3273 g CO_2, 0.0888 g H_2O.

$C_{20}H_{26}O_6$. Ber. C 66.29, H 7.18.
Gef. » 66.19, 66.02, » 7.36, 7.29.

Die Bestimmung des optischen Drehungsvermögens der Substanz geschah in einem Landolt-Lippichschen Halbschatten-Apparat mit dreiteiligem Gesichtsfeld.

I. Lösungsmittel 20.59 g Alkohol, Substanz 0.0832 g, p = 0.404, spez. Gew. = 0.80949, l = 2, $\alpha = +0.635^0$ (Mittel aus 3 Ablesungen), $[\alpha]_D^{20} = +97.1^0$.

II. Lösungsmittel 45.53 g Alkohol, Substanz 0.1222 g, p = 0.268, spez. Gew. = 0.8059, l = 2, $\alpha = +0.415^0$ (Mittel aus 3 Ablesungen), $[\alpha]_D^{20} = +97.24^0$.

In verschiedener Weise abgeänderte Versuche zur Darstellung des 1.1-*o*-Ditolyl-sorbits aus dem Acetolacton und *o*-Tolylmagnesiumbromid schlugen fehl. Der gesuchte Sorbit konnte nicht nachgewiesen werden, dagegen war Methyl-*o*-ditolyl-carbinol in reichlicher Menge entstanden. Der negative Ausfall der Versuche dürfte auf sterische Hinderung durch die *ortho*-ständige Methylgruppe zurückzuführen sein.

1.1-Dibenzyl-sorbit, $(C_6H_5.CH_2)_2C.OH(CHOH)_4.CH_2.OH$.

Die Darstellung geschah wie vorstehend angegeben aus 4.9 g Magnesium, 30 g Benzylchlorid und 5.5 g Acetolacton, das in 40 ccm Benzol gelöst worden war.

Nach dem Zersetzen des Reaktionsgemisches mit Eis und verdünnter Schwefelsäure schied sich die Hauptmenge des Dibenzylsorbits als weißes, krystallinisches Pulver in der Berührungsschicht zwischen der wäßrigen und Äther-Benzollösung ab. Aus den vom Sorbit getrennten Lösungen konnten in der schon angegebenen Art durch Ausschütteln mit Essigester bezw. durch Zusatz von Petroläther

noch geringe Mengen der Dibenzylverbindung abgeschieden werden. Die Ausbeuten an Rohprodukt betrugen bei verschiedenen Darstellungen unter Anwendung der oben angegebenen Mengen an Ausgangsmaterial 0.83—1.24 g. Zur Reinigung wurde die Substanz mit wenig Äther gewaschen, hierauf aus Essigester-Petroläther und schließlich aus siedendem Wasser umkrystallisiert. Der Dibenzyl-sorbit bildet farblose, zugespitzte Prismen oder, bei rascher Ausscheidung, weiße, verfilzte Nadeln vom Schmp. 146—147°. Die Verbindung ist fast unlöslich in Petroläther, schwer löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Äther, leichter löslich in Essigester, Alkohol und Wasser in der Wärme. Bei Zimmertemperatur lösen 100 Tle. Wasser 0.039 Tle. und 100 Tle. Alkohol 0.89 Tle. der Substanz, die sich daraus frei von Krystallwasser bezw. Krystallalkohol abscheidet.

0.097 g Sbst.: 0.2349 g CO_2, 0.063 g H_2O. — 0.1721 g Sbst.: 0.4661 g CO_2, 0.1137 g H_2O. — 0.1235 g Sbst.: 0.2989 g CO_2, 0.0811 g H_2O.

$C_{20}H_{26}O_6$. Ber. C 66.29, H 7.18.

Gef. » 66.04, 65.94, 66.15, » 7.22, 7.35, 7.29.

Der 1.1-Dibenzylsorbit erwies sich als optisch-inaktiv.

Von ammoniakalischer Silberlösung und Fehlingscher Lösung werden die beiden Sorbite, wie zu erwarten, auch beim Erhitzen nicht angegriffen.

1.1-Disubstituierte Dulcite.

(In Gemeinschaft mit Carl Roth.)

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung des schon von Paal und Weidenkaff beschriebenen 1.1-Diphenyl-dulcits (Diphenylgalakthexit), der für die im Folgenden zu beschreibenden Oxydations- und Anhydrisierungsversuche diente, verwendeten wir teils käufliche, teils von uns dargestellte und über das Calciumsalz gereinigte *d*-Galaktonsäure. Das aus der gereinigten Säure dargestellte Tetraacetylgalaktonsäurelacton zeigte $[\alpha]_D^{20} = -8.5°$. Ein anderes Präparat, das aus käuflicher Säure durch Acetylierung bei möglichst niederer Temperatur gewonnen worden war, gab $[\alpha]_D^{20} = -15.8°$.

1.1-Diphenyl-dulcit (Formel II).

Die Darstellung führten wir in der schon beschriebenen Art (l. c.) aus. Die Bestimmung des optischen Drehungsvermögens hatte seinerzeit in wäßriger Lösung $[\alpha]_D^{20} = +72.9°$ und in alkoholischer Lösung $[\alpha]_D^{20} = +56.23°$ ergeben. Wir haben nun das spezifische Drehungsvermögen der Substanz auch in Essigester-Lösung bestimmt.

L = 22.66 g Essigester, Substanz 0.0802 g, p = 0.354, spez. Gew. = 0.906, l = 2, $\alpha = + 0.49^0$ (Mittel aus 3 Ablesungen), $[\alpha]_D^{20} = + 76.4^0$.

Der Dulcit zeigt somit in Essigesterlösung ein noch höheres Drehungsvermögen wie in Alkohol und Wasser.

1.1-Diphenyl-2.3.4.5.6-pentaacetyl-dulcit, $(C_6H_5)_2C(OH).(CH.O.CO.CH_3)_4.CH_2.O.CO.CH_3$.

Zur Darstellung der Acetylverbindung wurde der Hexit in der 40-fachen Menge Pyridin gelöst und unter guter Kühlung mit etwas mehr als der berechneten Menge Acetylchlorid (6 statt 5 Mol.) tropfenweise versetzt. Nach dem Verdünnen mit Wasser und Neutralisieren des Pyridins mit verdünnter Salzsäure schied sich die Acetylverbindung als weiße, krystallinische Masse ab. Aus der Lösung kann durch Ausschütteln mit Äther noch eine kleine Menge des Acetylderivats erhalten werden.

Durch Lösen der Verbindung in heißem Alkohol und vorsichtigen Zusatz von Wasser bis zur beginnenden Trübung erhält man sie in weißen Nadeln, die nach zweimaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bei 151° schmelzen, sich nicht in Petroläther, sehr schwer in kaltem Wasser, leicht in heißem Alkohol, Essigester und Benzol lösen. Die exsiccatortrockne Substanz gibt beim Erhitzen auf 100° etwas Wasser ab.

0.3625 g Sbst.: 0.0092 g H_2O = 2.54 %. Für 1 Mol. Krystallwasser berechnen sich 3.2 % H_2O.

0.2114 g Sbst. (wasserfrei): 0.4762 g CO_2, 0.1179 g H_2O.

$C_{28}H_{32}O_{11}$. Ber. C 61.67, H 5.88.
Gef. » 61.44, » 6.19.

Bestimmung des optischen Drehungsvermögens in absolutem Alkohol:

L = 36.37 g Alkohol, Sbst.: 0.2494 g, p = 0.6857, spez. Gew. = 0.8, l = 2, $\alpha = + 0.16^0$ (Mittel aus 3 Ablesungen), $[\alpha]_D^{20} = + 14.6^0$.

1.1-Diphenyl-dibenzoyl-dulcit, $(C_6H_5)_2C(OH).C_5H_9O_3(O.CO.C_6H_5)_2$,

wurde nach drei Methoden dargestellt und zwar durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf die Lösung des Hexits in Pyridin, durch Schütteln einer Lösung des Hexits in wäßrigem Aceton mit Benzoylchlorid und Natronlauge und durch Erhitzen des Hexits mit Benzoesäureanhydrid.

1. 1 Tl. Hexit wurde in der 40-fachen Menge Pyridin gelöst und die gekühlte Lösung tropfenweise mit 1.6 Tln. Benzoylchlorid unter ständigem Schütteln versetzt. Aus der mit Wasser verdünnten und mit Salzsäure neutralisierten Lösung schied sich das Rohprodukt als weiße, halbfeste, bald krystallinisch werdende Masse ab. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus

verdünntem Alkohol resultierten bei 172—173° schmelzende Nadeln der Benzoylverbindung.

2. 1 Tl. Hexit wurde in der 40-fachen Menge Aceton unter Zugabe von etwas Wasser gelöst, abwechselnd mit Natronlauge und Benzoylchlorid im Überschuß geschüttelt und hierauf mit Wasser verdünnt, worauf das Reaktionsprodukt wieder als halbfeste Masse ausfiel, die mit Petroläther behandelt wurde. Der nun erstarrte Rückstand lieferte nach mehrmaligem Umkrystallisieren wieder konzentrisch gruppierte Nadeln vom Schmp. 172—173°.

3. 1 Tl. Hexit wurde mit 3 Tln. Benzoesäureanhydrid im Ölbade auf 100—110° erhitzt, die Schmelze nach dem Erkalten in Benzol gelöst und mit Petroläther überschichtet. Die so erhaltene krystallinische Ausscheidung aus Alkohol umkrystallisiert, gab bei 172—173° schmelzende Nadeln der Benzoylverbindung.

Ein Gemisch des nach den 3 Verfahren dargestellten benzoylierten Diphenyl-dulcits besaß den unveränderten Schmp. 172—173°.

Das Dibenzoat ist in Wasser und Petroläther fast unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Benzol, besonders in der Wärme.

0.121 g Sbst.: 0.313 g CO_2, 0.0582 g H_2O.

$C_{32}H_{30}O_8$. Ber. C 70.84, H 5.54.
Gef. » 70.55, » 5.34.

Bestimmung des optischen Drehungsvermögens:

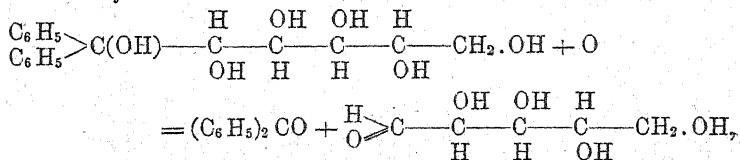
L = 15.0 g absoluter Alkohol. Sbst.: 0.07 g, p = 0.4666, spez. Gew. = 0.795, l = 2, $\alpha = +0.48^0$ (Mittel aus 3 Ablesungen), $[\alpha]_D^{18} = +64.7^0$.

Paal und Weidenkaff hatten das optische Drehungsvermögen des Diphenyldulcits zu + 56.23° in absolut-alkoholischer Lösung bestimmt (l. c.). Der Eintritt der zwei aromatischen Acylreste hat daher eine geringe Erhöhung des Drehungsvermögens bewirkt, während umgekehrt der Eintritt der fünf aliphatischen Acylgruppen in das Molekül des Hexits eine sehr starke Abschwächung des Drehungsvermögens auf + 14 6° zur Folge hatte.

Oxydation des Diphenyl-dulcits.

Wie schon eingangs bemerkt, wird der Hexit durch Kaliumpermanganat in Benzophenon und ein aliphatisches Oxydationsprodukt gespalten. Je nach der Menge des einwirkenden Sauerstoffs können hierbei unter Zugrundelegung der Raumformel des 1.1-Diphenyldulcits Benzophenon und bei Einwirkung von 1 Atom Sauerstoff Lyxose:

$$\frac{C_6H_5}{C_6H_5}\!>\!C(OH)-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-CH_2.OH + O$$

$$= (C_6H_5)_2CO + \frac{H}{O}\!>\!C-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{OH}{\underset{H}{C}}-\overset{H}{\underset{OH}{C}}-CH_2.OH,$$

von 2 Atomen Sauerstoff Lyxonsäure, von 3 Atomen der Halbaldehyd einer Trioxy-glutarsäure und von 4 Atomen schließlich diese Säure selbst entstehen.

Für die Oxydation wurde der Diphenyl-dulcit in der 30-fachen Menge Aceton gelöst und in zwei Portionen mit der je zwei und vier Atomen Sauerstoff entsprechenden Menge Kaliumpermanganat in wäßriger Lösung portionsweise bei Zimmertemperatur versetzt, und zwar wurde jedesmal erst nach eingetretener Entfärbung der Lösung wieder das Oxydationsmittel zugegeben. Die Oxydation dauerte 4—6 Stunden. Nachdem die farblose Lösung vom Braunstein abfiltriert und dieser noch mit etwas Aceton ausgekocht worden war, wurden die vereinigten Filtrate zur Verdunstung des Acetons schwach erwärmt und das sich ausscheidende Benzophenon mit Äther extrahiert. Wir identifizierten es durch Überführung in sein bei 137° schmelzendes Phenylhydrazon.

Die Isolierung der aliphatischen Oxydationsprodukte scheiterte an der allzu geringen Menge des für die Oxydationsversuche zur Verfügung stehenden, schwer zugänglichen Diphenyldulcits.

Unter Verwendung der 2 Atomen Sauerstoff entsprechenden Menge Kaliumpermanganats lieferte das neutralisierte und eingeengte Filtrat einen bräunlich gefärbten, hygroskopischen, gummösen Rückstand. Eine Probe dieses Salzes, in Wasser gelöst, gab mit Silbernitrat eine weiße Fällung, die sich rasch unter Silberabscheidung schwärzte. Bleiacetat rief eine weiße, beständige Fällung hervor. Nach Behandlung mit Schwefelwasserstoff lieferte das vom Bleisulfid getrennte Filtrat nach dem Eindunsten wieder einen gelblichen, amorphen Rückstand, der nicht zum Krystallisieren zu bringen war.

Auch der zweite Oxydationsversuch mit der 4 Sauerstoffatomen entsprechenden Permanganatmenge, der zu einer Trioxy-glutarsäure führen sollte, ergab beim vorsichtigen Eindunsten des Filtrates vom Braunstein einen geringen Salzrückstand, der aus amorpher Substanz bestand, in welche nur eine zur Untersuchung unzureichende Menge kleiner Kryställchen eingeschlossen war.

Diese Versuche sollen mit größeren Substanzmengen wiederholt werden

Anhydro-1.1-diphenyl-dulcit, $C_{18}H_{20}O_5$.
(Wahrscheinliche Raumformel III.)

Gelegentlich der vorstehend beschriebenen Oxydationsversuche ließen wir auch sehr verdünnte Salpetersäure auf den Diphenyldulcit einwirken und gelangten so zu einer Verbindung, deren Analyse ergab, daß die Säure nicht oxydierend und spaltend, sondern nur wasserentziehend auf den Hexit eingewirkt hat. In der Folge konnten wir feststellen, daß auch andere verdünnte Mineralsäuren (Salzsäure oder Schwefelsäure) in derselben Weise wirken.

Diese Anhydroverbindung war schon von Paal und Weidenkaff als Nebenprodukt bei der Darstellung des Diphenyldulcits (l. c.) ein-

mal beobachtet worden, als dieser nach dem Extrahieren mit Essigester längere Zeit mit Essigsäure in Berührung geblieben war. Die damals mit der Substanz ausgeführte Analyse lieferte Werte, aus denen sich keine zum Ausgangsmaterial in Beziehung zu bringende Formel ableiten ließ. Der Grund lag darin, daß die zur Analyse verwendete Substanz, die Krystallwasser enthält und dieses, wie erst später erkannt worden war, nur nach längerem Erhitzen vollständig verliert, für die Analyse nicht hinreichend getrocknet worden war. Aus der in wäßriger Lösung ermittelten starken Linksdrehung, $[\alpha]_D^{20} = -101^0$, geht jedoch die Identität dieses seinerzeit nur zufällig beobachteten Nebenprodukts mit der durch Behandlung mit Säuren sich bildenden Anhydroverbindung sicher hervor.

Zur Darstellung des Anhydro-diphenyldulcits werden 0.5 g Diphenyldulcit in der 40-fachen Menge Wasser heiß-gelöst und zu der in einem Schälchen befindlichen Lösung 3—4 Tropfen konzentrierte Salpetersäure, Salzsäure oder Schwefelsäure gegeben und die Flüssigkeit auf dem Wasserbade eingeengt. Nach einiger Zeit tritt milchige Trübung ein und allmählich scheiden sich Öltröpfchen der Anhydroverbindung aus, die nach dem Erkalten einige Zeit flüssig bleiben, aber rasch krystallinisch erstarren, wenn man ein paar Tropfen Äther zufügt. Der größte Teil der Substanz bleibt in Lösung und krystallisiert aus der ungefähr zur Hälfte eingeengten und erkalteten Flüssigkeit in farblosen, großen, ineinander verwachsenen, quadratischen Tafeln. Aus der mit Ammoniak neutralisierten Mutterlauge kann durch Einengen noch eine weitere Krystallisation erhalten werden.

Durch Umkrystallisieren aus Wasser wird die Verbindung von anhängender Säure befreit und in den vorerwähnten großen, tafelförmig ausgebildeten, durchsichtigen Krystallen erhalten. Ein nicht unbeträchtlicher Teil der Substanz bleibt in der Mutterlauge und krystallisiert daraus beim Verdunsten des Lösungsmittels. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Aceton und heißem Essigester, nur mäßig löslich in kaltem Wasser und Äther, so gut wie unlöslich in Petroläther. Wie schon erwähnt, enthält die Substanz Krystallwasser, das sie erst bei längerem Erhitzen auf über 100° vollständig verliert. Beim Erwärmen auf 70—80° ist der Wasserverlust noch gering. Beim Erhitzen auf 105° verlor die Verbindung 18.7 % Wasser, ber. für $C_{18}H_{20}O_5 + 4 H_2O$ = 18.55 % H_2O. Die Krystallwasser enthaltende Substanz zeigt, offenbar infolge ihres hohen Wassergehaltes, einen ganz unscharfen Schmelzpunkt von 75—92°. Im wasserfreien Zustande schmilzt sie dagegen scharf bei 108—111° und bildet eine spröde, glasige, farblose Masse, die sich aus absolutem Alkohol in harten, weißen Krystallkrusten ausscheidet.

0.1459 g Sbst. (wasserfrei): 0.3655 g CO_2, 0.0855 g H_2O.

$C_{18}H_{20}O_5$. Ber. C 68.35, H 6.33.

Gef. » 68.32, » 6.51.

Bestimmung des optischen Drehungsvermögens der krystallwasserhaltigen und der bei 105° getrockneten, wasserfreien Substanz:

1. L = 25.0 g Wasser, wasserhaltige Substanz: 0.244 g, p = 0.976 g, spez. Gew. = 1.0, l = 1, $\alpha = -1.06°$ (Mittel aus 3 Ablesungen), $[\alpha]_D^{20} = -108.6°$, auf wasserfreie Substanz berechnet: $[\alpha]_D^{20} = -133.2°$.

2. L = 25.0 g Wasser, wasserfreie Substanz: 0.534 g, p = 2.136, spez. Gew. 1.02, l = 1, $\alpha = -1.79°$ (Mittel aus 3 Ablesungen), $[\alpha]_D^{20} = -82.1°$.

Die wasserfreie Substanz hat somit durch das zur vollständigen Entwässerung erforderliche Erhitzen auf 105° eine Abschwächung des optischen Drehungsvermögens erfahren.

1.1-*p*-Ditolyl-dulcit, $(CH_3.C_6H_4)_2C(OH).(CH.OH)_4.CH_2.OH$.
(Raumformel I.)

An Stelle der theoretisch erforderlichen 10 Moleküle *p*-Tolylmagnesiumbromid auf 1 Molekül des Acetolactons gelangten 14 Moleküle des Bromids zur Einwirkung.

Dementsprechend ließen wir auf 5.5 g Magnesium 37.5 g *p*-Bromtoluol in ätherischer Lösung unter Zusatz von etwas Jod reagieren und gaben dann tropfenweise 5 g des in Benzol gelösten Acetolactons hinzu. Die ziemlich heftige Reaktion wurde durch zeitweilige Kühlung gemäßigt, worauf die Mischung ungefähr einen halben Tag bei Zimmertemperatur stehen blieb und dann noch 1 Stunde rückfließend erwärmt wurde. Nach dem Zersetzen mit Eis und verdünnter Schwefelsäure schied sich der Hexit als krystallinisches Pulver in der Schicht zwischen wäßriger und Äther-Benzollösung aus. Letztere enthielt keinen Hexit, wenigstens konnte durch Petroläther keine Ausscheidung erzielt werden. Aus der wäßrigen Lösung wurde eine kleine Menge Ditolyldulcit durch Ausschütteln mit Essigester erhalten.

Die Ausbeute an *p*-Ditolyl-dulcit schwankte zwischen 10—20 % der theoretischen Menge. Aus heißem Wasser krystallisiert die Verbindung in weißen Nadeln, aus heißem Essigester-Petroläther in halbkugelig angeordneten Nädelchen. Schmp. 194—196°.

Die Substanz ist unlöslich in Petroläther, schwer löslich in kaltem Wasser, Äther und Benzol, mäßig löslich in heißem Wasser, leichter in siedendem Alkohol und Essigester.

0.0921 g Sbst.: 0.224 g CO_2, 0.0616 g H_2O.

$C_{20}H_{26}O_6$. Ber. C 66.29, H 7.18.
Gef. » 66.33, » 7.43.

Wie die Diphenylverbindung, zeigt auch das *p*-Tolylderivat starke Rechtsdrehung.

1. L = 25.0 g absoluter Alkohol, Sbst. = 0.113 g, p = 0.452, spez. Gew. 20° = 0.8, l = 2, $\alpha = +0.36°$ (Mittel aus 3 Ablesungen), $[\alpha]_D^{20} = +49.45°$.

2. L = 25 g 30-prozentige Essigsäure, Sbst. = 0.1305 g, p = 0.522, spez. Gew. 20° = 1.06, l = 2, $\alpha = +0.66°$ (Mittel aus 3 Ablesungen), $[\alpha]_D^{20} = +59.68°$.

3. L = 25 g 90-prozentige Essigsäure, Sbst. = 0.184 g, p = 0.736, spez. Gew. 20^0 = 1.072, l = 2, $\alpha = +1.08^0$ (Mittel aus 3 Ablesungen), $[\alpha]_D^{20} = +68.44^0$.

4. L = 25.0 g Eisessig, Sbst. = 0.113 g, p = 0.452, spez. Gew. 20^0 = 1.072, l = 2, $\alpha = +0.57^0$ (Mittel aus 3 Ablesungen), $[\alpha]_D^{20} = +58.76^0$.

1.1-Dibenzyl-dulcit, $(C_6H_5.CH_2)_2C(OH).(CH.OH)_4.CH_2.OH$.

Die Darstellung geschah in der vorstehend beschriebenen Weise durch Einwirkung von Benzylmagnesiumchlorid (14 Mol.) auf das Acetolacton (1 Mol.). Nach dem Zersetzen des Reaktionsgemisches schied sich der Hexit ebenfalls als weißes Krystallpulver in der Zwischenschicht aus. In der wäßrigen Lösung war eine geringe Menge der Substanz enthalten, die mit Essigester extrahiert wurde. Auch aus der Benzol-Ätherschicht schied sich etwas Hexit auf Zusatz von Petroläther krystallinisch ab. Die Verbindung, aus heißem Wasser und Essigester-Petroläther umkrystallisiert, bildet wie die *p*-Tolylverbindung halbkugelig gruppierte Nädelchen, die bei 182—184° schmelzen, sich in Petroläther nur spurenweise, in kaltem Wasser, Äther und Benzol schwer, in Essigester, Eisessig und Alkohol in der Wärme leicht lösen. Die Ausbeute an reinem Dibenzyldulcit beträgt 10—15 % der theoretischen Menge.

0.215 g Sbst.: 0.5201 g CO_2, 0.1341 g H_2O.

$C_{20}H_{26}O_6$. Ber. C 66.29, H 7.18.
Gef. » 65.98, » 6.93.

Der Dibenzyldulcit zeigt nur sehr schwaches optisches Drehungsvermögen.

L = 25.0 g absoluter Alkohol, Sbst. = 0.0645 g, p = 0.258, spez. Gew. 20^0 = 0.795, l = 2, $\alpha = +0.06^0$ (Mittel aus 3 Ablesungen), $[\alpha]_D^{20} = +1.46^0$.

In der umstehenden Tabelle sind die Werte für das optische Drehungsvermögen $[\alpha]_D$ der drei Aldosen — *d*-Glykose, *d*-Galaktose und *l*-Arabinose — und der sich von ihnen ableitenden Alkohole, Säuren, Lactone, Acetolactone sowie der aus diesen durch die Grignardsche Reaktion entstehenden 1.1-disubstituierten Polyalkohole und ihrer Anhydroverbindungen zusammengestellt.

Die in der Tabelle angeführten $[\alpha]_D$-Werte beziehen sich bei den Aldosen, Alkoholen, Säuren und Lactonen auf wäßrige Lösungen und sind, soweit sie nicht gelegentlich unserer Untersuchungen (l. c.) ermittelt wurden, dem Handbuch der Kohlenhydrate von B. Tollens (3. Aufl.) entnommen. Das spezifische Drehungsvermögen der drei Acetolactone wurde in Benzollösung bestimmt. Bei den 1.1-disubstituierten Polyalkoholen, deren spezifisches Drehungs-

vermögen in einigen Fällen unter Anwendung verschiedener Lösungsmittel (Wasser, Alkohol, Essigsäure, Essigester) festgestellt worden war, finden sich in der Tabelle die für alkoholische Lösungen gefundenen Zahlenwerte angeführt, mit Ausnahme von 1.1-Diphenylarabit und Anhydro-1.1-diphenyldulcit, deren $[\alpha]_D$ in wäßriger, und des Anhydro-1.1-diphenylarabits, dessen $[\alpha]_D$ in Aceton-Lösung bestimmt worden sind.

	Aldosen	Polyalkohole	Alkoholsäuren	Lactone	Acetolactone	1.1-Diphenylalkohole	Anhydro-1.1-diphenylalkohole	1.1-Ditolylalkohole	1.1-Dibenzylalkohole
d-Glykose	+ 52.6°	± 0°	+ 10°	+ 68.2°	+ 94.28°	+ 77.9°	—	+ 97.24°	± 0°
d-Galaktose . . .	+ 81°	± 0°	— 10.6°	— 61.7°	— 8.5°	+ 56.23°	— 133.2°	+ 49.45°	+ 1.46°
l-Arabinose . .	+ 103.6°	± 0°	— 10°	— 67.3°	— 60.5°	+ 85.6°	— 114.8°	+ 71.6°	+ 31.5°

Bemerkenswert erscheint einerseits die hohe optische Aktivität der rein aromatisch disubstituierten Polyalkohole im Vergleiche zu ihren in wäßriger Lösung optisch inaktiven Stammsubstanzen Sorbit, Dulcit und Arabit, sowie anderseits der geringe Einfluß, den der Eintritt der zwei Benzylreste in das Molekül des Sorbits und Dulcits auf die optische Aktivität (0° und + 1.46°) ausübt. Auch in der Arabitreihe macht sich die abschwächende Wirkung der Benzylreste im Vergleiche zu den rein aromatischen Phenyl- und *p*-Tolylresten deutlich bemerkbar. Ähnliche Beobachtungen hat in neuester Zeit H. Rupe[1]) an Derivaten des Methylen-camphers und an einigen mittels der Grignardschen Reaktion und nachfolgender Wasserabspaltung aus Citronellal gewonnenen, ungesättigten Kohlenwasserstoffen gemacht. Während bei den Rupeschen arylsubstituierten Methylencamphern und ungesättigten Kohlenwasserstoffen aus Citronellal die Erhöhung der optischen Aktivität abhängig ist von der Stellung des Arylrestes zu den im Molekül dieser optisch-aktiven Verbindungen vorhandenen —C=C-Bindungen, derart, daß bei benachbarter Stellung das Maximum der optischen Aktivität erreicht wird und diese durch Einschiebung eines oder mehrerer Methylenreste zwischen die —C=C-Gruppe und den Arylrest eine starke Abschwächung erfährt, muß die Steigerung der optischen Aktivität durch Arylreste in den 1.1-diarylsubstituierten Sorbiten, Dulciten und Arabiten auf die Stellung der beiden Aryle

[1]) A. **409**, 327 [1915].

zu den in den Molekülen dieser Alkohole vorhandenen asymmetrischen Kohlenstoffatomen zurückgeführt werden. Die Aryle sind in den vorerwähnten Alkoholen nicht unmittelbar mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatome verkettet, sondern durch den die beiden Aryle bindenden, tertiären Carbinolrest davon getrennt. Schiebt sich nun zwischen diesen und die beiden Arylreste je eine Methylengruppe ein, wie dies bei den Dibenzylderivaten der Fall ist, so macht sich sofort der Einfluß der größeren räumlichen Entfernung der Aryle von den asymmetrischen Kohlenstoffatomen durch eine sehr starke Verminderung der optischen Aktivität bemerkbar, die beim Dibenzyl-sorbit auf Null, beim Dibenzyl-dulcit fast auf Null und beim Dibenzyl-arabit auf nahezu ein Drittel von der des Diphenyl-derivates sinkt.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

---

167. A. Skita[1]) und W. Brunner: Über die Hydrierung heterocyclischer Stoffe. (Katalytische Hydrierungen. XII.)

(Eingegangen am 30. Juni 1916.)

In einer früheren Abhandlung[2]) ist ein Verfahren mitgeteilt worden, mit dessen Hilfe es gelingt, im Pyridin und Chinolin den heterocyclischen bezw. aromatisch-heterocyclischen Kern mit der erforderlichen Menge Wasserstoff bei Gegenwart kolloidaler Platinlösungen abzusättigen.

Bei der Verallgemeinerung dieser Methode stößt man bereits bei den Homologen des Pyridins auf Schwierigkeiten, so daß es notwendig war, das Verfahren bei den einzelnen Verbindungen entsprechend abzuändern.

Am zweckmäßigsten erwiesen sich die von uns bereits mehrfach verwandten kolloidalen Platinlösungen, welche aus Platinchlorwasserstoffsäure durch Impfen mit kolloidaler Platinlösung hergestellt waren[3]). Bei der Hydrierung aromatischer Alkohole, Aldehyde usw. war es gleichgültig, ob bei der Herstellung der kolloidalen Platinlösung die zu hydrierende Substanz bereits zugegen war oder erst nach der Reduktion der Platinchlorwasserstoffsäure zugegeben wurde. Bei den aromatischen Aminen hingegen konnte ein Unterschied bemerkt werden[4]). Bei den vorliegenden Hydrierungen ist man gezwungen,

---

[1]) Zurzeit im k. u. k. österr.-ungar. Heere.
[2]) B. 45, 3589 [1912]. [3]) B. 48, 1685 [1915]. [4]) Ebenda.

die kolloidale Lösung kurz vorher durch Reduktion des Platinchlorids zu bereiten und dann erst die in Eisessig gelöste Substanz hinzuzufügen, da sonst das in Eisessig unlösliche Platinchloriddoppelsalz ausfällt, was die Reduktion unliebsam verzögert. Der Zusatz von Eisessig war bei allen Reduktionen mit Ausnahme der des Pyridins erforderlich. Hierbei war hingegen in salzsaurer Lösung eine rasche Reduktion mit bester Ausbeute verbunden. Während bei Zimmertemperatur und einer Reduktionsdauer von 1 Stunde fast quantitativ Piperidin erhalten wurde, konnte bei längerer Reduktionsdauer besonders bei etwas höherer Temperatur (50°) eine fast vollkommene Aufspaltung in Ammoniak und Pentan beobachtet werden. Sehr wesentlich ist, wie bei allen katalytischen Reduktionsmethoden, die Reinheit der zur Verwendung kommenden Substanz[1]). Eine Reinigung über das mehrfach umkrystallisierte Pikrat hatte bei der Reduktion aller Pyridin-Homologen den besten Erfolg.

Die Reduktion von α-Picolin zu Pipecolin gelingt ungefähr 4-mal schwerer als die des Pyridins. Es waren infolgedessen die Aussichten, Lutidin unter denselben Bedingungen zu hydrieren, gering. Um bei Lutidin eine rasche Aufnahme des Wasserstoffs zu erzielen, wurde bei höheren Temperaturen gearbeitet[2]). Auf diese Weise wurde in der gleichen Zeit und in guter Ausbeute auch das 2.4.5-Kopellidin erhalten.

Der Vorteil der Erwärmung ist jedoch nicht nur die kürzere Reduktionsdauer, sondern auch erhöhte Löslichkeit der Substanzen in der warmen Essigsäure. Die Reduktion von Pyridin- bezw. Chinolincarbonsäuren wäre praktisch unmöglich, da diese Verbindungen in Essigsäure in der Kälte nur in sehr geringen Mengen löslich sind. Jedoch gelingt es bei einer Temperatur von etwa 50° bereits, genügend in Lösung zu bringen. So erfolgte die Hydrierung von α,γ-Phenylchinolincarbonsäure (Atophan) leicht, und man konnte wie bei der Reduktion des Chinolins ein Tetra- und ein Dekahydroprodukt isolieren[3]). Der beim Dekahydro-atophan hydrierte Benzolkern ist der des Chinolinringes.

Die Schwierigkeit der katalytischen Reduktion wächst wie beim Benzol so auch beim Pyridin und Chinolinkern mit der steigenden Anzahl der Substituenten. Während Pyridin sich leicht hydrieren läßt, ist dies bei Picolin nicht mehr so leicht der Fall, und diese Schwierigkeit wurde beim Lutidin und Kollidin in noch größerem Maße festgestellt. Ähnlich liegen die Verhältnisse beim Chinolin.

---

[1]) Vorliegende Versuche waren mit Pyridin, Marke »Kahlbaum«, ausgeführt.

[2]) B. 48, 1685 [1915]. [3]) B. 45, 3593 [1912].

Infolgedessen war anzunehmen, daß noch kompliziertere Chinolinabkömmlinge, wie wir sie z. B. in den Chinaalkaloiden vor uns haben, der katalytischen Reduktion nur unter besonderen Umständen zugänglich sind. Diese Annahme ist auch richtig. Versuche, Chinin katalytisch zu reduzieren, führten zu Dihydrochinin[1]). Eine Hydrierung des Chinolinkerns wurde hierbei bei den damaligen Versuchsbedingungen bekanntlich nicht erreicht.

Versuche, Chinin zu reduzieren, wurden mehrfach unternommen. Während Schützenberger[2]) durch Reduktion mit Zink und Schwefelsäure eine Base $C_{20}H_{26}N_2O_3 + H_2O$ erhielt, gelang es tetrahydrierte Chinaalkaloide mit Natrium in amylalkoholischer Lösung zu erhalten[3]). Eine Aufhebung der olefinischen Doppelbindung findet nicht statt. Die erhaltenen Substanzen sind Öle, die Nitrosoprodukte krystallisieren.

Unterwirft man nun Chinin oder Dihydrochinin der katalytischen Reduktion bei genügenden Mengen kolloiden Platins und bei höherer als Zimmertemperatur, so erfolgt eine Aufnahme bis zu 6 Mol. Bei Zimmertemperatur ist auch eine Aufnahme vorhanden, jedoch verläuft die Hydrierung ungefähr 10-mal langsamer.

Die Verwendung von Dihydrochinin zur Hydrierung bedeutet insofern einen Vorteil, da bei Verwendung von Chinin nach der Absorption von 1 Mol. des öfteren eine leichte Ausflockung des Platins eintrat. Diese wurde nach der Aufnahme von 3 Mol. Wasserstoff so erheblich, daß die Totalreduktion litt. Man kann sich davor erstens durch Verwendung von Dihydrochinin und weiter durch die Anwendung größerer Mengen Gummi schützen. Ob bei einer Absorption von 3 Mol. die Ausflockung durch ein entgegengesetztes Kolloid — dies wäre möglicherweise das Dodekahydro-cinchonidin — hervorgerufen ist, ist denkbar[4]). Für die Verwendung von Dihydrochinin spricht auch der Umstand, daß schon mehrfach beobachtet wurde, daß die Aktivität des Katalysators leidet, wenn die Reduktion nach einander an verschiedenen Punkten des Moleküls stattfand.

Die erhaltenen Produkte sind verschiedener Art. Bricht man bei einer Absorption von 3 Mol. ab, erhält man eine schön krystallisierte Verbindung vom Schmp. 206° (korr.). Die nach einer Absorption von 6 Mol. isolierte Verbindung ist amorph. Wie durch Elementaranalyse ermittelt wurde, kommt der ersteren Verbindung die Formel $C_{19}H_{28}N_2O$, der letzteren die Formel $C_{19}H_{34}N_2O$ zu. Daß diese Verbindungen Abkömmlinge des Cinchonidins sind, ist sicher anzu-

[1]) B. **44**, 2862 [1911]; **45**, 3588 [1912]. [2]) A. **108**, 397 [1858].
[3]) B. **28**, 1425 [1895]; **28**, 1638 [1895]; B. **29**, 801 [1896].
[4]) B. **37**, 1095 [1904].

nehmen, da keine Aufspaltung der Methoxylgruppe in Methan erfolgt und die Substanz keinerlei saure Eigenschaften besitzt.

Die unter Aufnahme von 3 Mol. Wasserstoff aus Dihydrochinin entstandene Base ist identisch mit einer aus Dihydrocinchonidin unter Aufnahme von 2 Mol. entstandenen. Es gelingt also, Chinin (Dihydro-) und Cinchonidin durch katalytische Reduktion in ein und dasselbe Derivat, nämlich in ein Hexahydro-cinchonidin überzuführen.

Bei der Reduktion des Chinidins bezw. Cinchonins liegen die Verhältnisse analog. Es gelang auch hier, aus beiden Verbindungen ein Hexahydro-cinchonin von der Formel $C_{19}H_{28}N_2O$ zu erhalten.

Die bei der Hydrierung des Dihydrochinidins erhaltene amorphe Verbindung scheint nach den Analysenzahlen aus dem Dihydrochinidin durch Reduktion der sekundären Alkoholgruppe und Tetrahydrierung des Chinolinkerns entstanden zu sein. Eine Abspaltung der Methoxylgruppe erfolgte in diesem Falle nicht.

Experimenteller Teil.

Reduktion der Pyridinbasen.

Pyridin[1]. 3 g Pyridin (Spezialmarke »Kahlbaum«), 0.7 g Gummi arabicum wurden in 86 ccm Wasser und 5 ccm konzentrierter Salzsäure gelöst. Diese Lösung nahm bei Gegenwart von 0.26 g kolloidem Platin bei einem Überdruck von 2.5 Atm. bei Zimmertemperatur in 50 Minuten 3 l auf. Berechnete Menge 2.85 l bei 24°.

Aus der durch Natronlauge stark alkalisch gemachten Lösung wurde durch Wasserdampf-Destillation und Ausäthern des ausgesalzenen Destillats durch vorsichtiges Verdampfen des getrockneten Äthers eine geringe Menge vom Sdp. 38° (Pentan) erhalten. Die Hauptfraktion, Sdp. 106° (2.4 g), ist Piperidin. Chlorhydrat aus Alkohol, Schmp. 244—245° (korr.). Auf gleiche Weise lassen sich größere Mengen Pyridin hydrieren; es ist jedoch hierbei zu beachten, daß eine lange Reduktionsdauer, insbesondere eine Temperaturerhöhung auf 50°, die Ausbeute an Piperidin bis auf 10% herunterdrückt.

α-Picolin. Wie beim Pyridin, ist auch beim Picolin die Reinheit des verwendeten Präparats für die Länge der Reduktionsdauer maßgebend. Während käufliches α-Picolin eine Reduktionszeit von 6 Stunden beansprucht, verläuft die Hydrierung von Picolin, welches über das Pikrat gereinigt war, in 3 Stunden, wenn man die unten angegebenen Mischungsverhältnisse einhält.

10 g käufliches α-Picolin wurden in eine heiße Lösung von 25 g Pikrinsäure in 750 ccm Wasser eingegossen. Die nach längerem Stehen abgeschiedenen Krystalle werden nach dem Absaugen aus 900 ccm heißem Wasser umkrystallisiert. Das so erhaltene reine Picolinpikrat lieferte, mit 50-proz

[1] B. 45, 3592 [1912].

Natronlauge zerlegt, nach 2-maliger Wasserdampf-Destillation durch Ausäthern des Destillats 5—6 g reines α-Picolin vom Sdp. 130°.

Reduziert man 5 ccm 10-proz. Platinchlorwasserstoffsäure, 6 ccm 10-proz. Gummi arabicum-Lösung bei Gegenwart von 4 ccm Impflösung und 35 ccm Wasser durch Schütteln mit Wasserstoff, so erhält man eine kolloidale Platinlösung, welche nach Zusatz von 3 g Picolin, gelöst in 50 ccm Eisessig, bei 3 Atm. Überdruck bei 25° in 3½ Stunden die theoretische Menge von 2.4 l absorbiert. Daraus wurden auf gleiche Weise, wie beim Pyridin beschrieben, 1.8 g α-Pipecolin vom Sdp. 117—118° isoliert. Das salzsaure Salz, hergestellt durch Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung, schmilzt nach Umkrystallisieren aus Alkohol-Äther bei 198—199° (korr.).

α,γ-Lutidin. Wie bereits beim Picolin zu sehen ist, nimmt die Reduktionsdauer durch den Eintritt der Methylgruppe erheblich zu. Tatsächlich verläuft die Hydrierung von Lutidin äusserst langsam. Nach 9 Stunden ist ungefähr die theoretische Menge absorbiert. Reduziert man jedoch bei 45°, so verläuft die Reduktion leicht und mit guter Ausbeute.

3 g über das Pikrat gereinigtes α,γ-Lutidin wurden in 50 ccm Eisessig gelöst und zu einer vorher reduzierten Lösung von 10 ccm 10-proz. Platinchlorwasserstoffsäure, 6 ccm 10-proz. Gummilösung, 4 ccm Impflösung und 30 ccm Wasser hinzugefügt. Nach 1¾ Stdn. war bei 45° die theoretische Menge 2.1 l aufgenommen. Ausbeute: 2.4 g α,γ-Lupetidin vom Sdp. 140—142°. Das salzsaure Salz schmilzt bei 237° (korr.).

2.4.5-Kollidin. Unter gleichen Bedingungen ließ sich auch 2.4.5-Kollidin in gleicher Zeit hydrieren. Ein solcher Versuch lieferte 2.7 g 2.4.5-Kopellidin vom Sdp. 151—153°. Salzsaures Salz: Schmp. 287° (korr.). Platinchloriddoppelsalz $C_8H_{17}N, H_2PtCl_6$, aus verdünntem Alkohol orangegelbe Nadeln. Schmp. 248—249° (korr.).

3.634 mg Sbst.: 1.083 mg Platin.

Ber. Pt 29.98. Gef. Pt 29.80.

Reduktion der α,γ-Phenyl-chinolin-carbonsäure (Atophan).

Tetrahydro-atophan. 5 g reines, aus Alkohol umkrystallisiertes Atophan wurden in 210 ccm Eisessig gelöst und zu einer Lösung von 5 ccm 10-proz. Platinchlorwasserstoffsäure, 28 ccm 10-proz. Gummi arabicum-Lösung, 17 ccm Impflösung und 90 ccm Wasser hinzugegeben. Bei 1 Atm. Überdruck nahm die kolloidale Lösung bei 59° in 40 Min. 1.24 l auf. Da diese Aufnahme 2 Mol. entspricht (1.15 l + 0.05 l, welche zur Reduktion des Platinchlorids erforderlich sind), wurde abgebrochen.

Diese Lösung wurde mit 100 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt, worauf in die heiße Flüssigkeit 2 Min. Wasserdampf geleitet wurde. Hierauf fiel das Platin aus und konnte abfiltriert werden. Durch Eindampfen im Vakuum erhielt man das salzsaure Salz des Tetrahydro-atophans vom Schmp.

235°. Es löst sich leicht in schwach salzsaurem Wasser. Durch Neutralisieren der konzentrierten wäßrigen Lösung dieses Salzes erhält man, wenn die Lösung lauwarm war, die Carbonsäure in leicht absaugbarer Form. Sie ist leicht löslich in Alkali, Säuren und Alkohol und hat einen Schmelzpunkt von 218°.

5.640 mg Sbst.: 15.717 mg CO_2, 5.880 mg H_2O.

$C_{16}H_{15}NO_2$ (253). Ber. C 75.89, H 5.96.
Gef. » 76.00, » 5.88.

Dekahydro-atophan. 5 g Atophan, gelöst in 210 ccm Eisessig, wurden zu 28 ccm Gummilösung (10%), 17 ccm Impflösung, 10 ccm 10-proz. Platinchlorwasserstoffsäure und 85 ccm Wasser hinzugegeben. Diese Lösung nahm bei 52° und 3 Atm. Überdruck in 50 Min. 5 Mol. Wasserstoff auf (2.97 l).

Auf gleiche Weise wie beim Tetrahydroprodukt wurde das salzsaure Dekahydroatophan isoliert, welches jedoch nicht krystallisiert. Aus der konzentrierten lauwarmen Lösung des salzsauren Salzes erhält man durch Neutralisieren die freie Säure. Sie stellt, falls die Lösung des salzsauren Salzes mit Tierkohle entfärbt war, ein weißes Pulver dar, welches bei 330° unter Gasentwicklung schmilzt. Dekahydroatophan löst sich leicht in Alkali und Säuren, schwer in Alkohol.

4.365 mg Sbst.: 11.875 mg CO_2, 8.050 mg H_2O.

$C_{16}H_{21}NO_2$ (259). Ber. C 74.14, H 8.17.
Gef. » 74.20, » 8.05.

Hydrierung der Chinabasen.

Zur Herstellung des Hexahydrocinchonidins kann sowohl das Chinin wie auch Dihydrochinin angewandt werden. Die Verwendung von Dihydrochinin erweist sich jedoch als vorteilhafter, weshalb die hier angegebenen Versuche mit reinem, aus thiophenfreiem Benzol umkrystallisiertem Dihydrochinin ausgeführt wurden.

Hexahydrocinchonidin aus Dihydro-chinin. 2.16 g Dihydrochinin wurden in 20 ccm Eisessig gelöst und zu einer vorher reduzierten Lösung von 23 ccm Platinchlorwasserstoffsäure, 4 ccm Impflösung, 6 ccm 10-proz. Gummi arabicum-Lösung und 28 ccm Eisessig hinzugegeben. Diese Lösung nahm bei 3 Atm. und 45° in 1 Stunde 3 Mol. auf, wonach der Versuch abgebrochen wurde. Das Platin wurde mit Salzsäure und Wasserdampf ausgefällt. Durch Eindampfen im Vakuum und Alkalischmachen mit Natronlauge erhält man einen weißen festen Körper, der aus Benzol schön krystallisiert und bei 206° (korr.) schmilzt. In Äther ist die Verbindung fast unlöslich.

Das salzsaure Salz erhält man durch Versetzen der alkoholischen Lösung der Base mit alkoholischer Salzsäure und Fällen mit Äther als farblose Nadeln.

Es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol und schmilzt bei 281—282° unter Zersetzung.

6.090 mg Sbst.: 16.934 mg CO_2, 5.230 mg H_2O. — 4.817 mg Sbst.: 0.410 ccm N (23°, 733 mm).

$C_{19}H_{28}N_2O$ (300.24). Ber. C 75.94, H 9.39, N 9.33.
Gef. » 75.83, » 9.61, » 9.51.

1.4998 g Sbst. in 25 ccm Alkohol gelöst drehten bei einer Rohrlänge von 1.982 dm 9.6° nach links. Temperatur 17°.

$$[\alpha]_D^{17} = -81^\circ\ (-80.66^\circ).$$

Im 1-dm-Rohr beträgt die Ablenkung die Hälfte.

Dodekahydro-cinchonidin. 3.26 g Dihydrochinin wurden in 20 ccm Eisessig gelöst und zu einer vorher reduzierten Lösung von 12 ccm 20-proz. Platinchlorwasserstoffsäure, 4 ccm Impflösung, 3.6 g Gummi arabicum in 19 ccm Wasser und 30 ccm Eisessig hinzugegossen. Bei 48° und 3 Atm. Überdruck nahm die schön kolloide Lösung in 4 Stunden genau 6 Mol. auf (1.44 l bei 20°). Eine weitere Absorption erfolgte nicht.

Das salzsaure Salz der hydrierten Base, welches nicht krystallisiert, wurde, wie dies beim Hexahydrocinchonin angegeben ist, durch Ausfällen des Platins und Eindampfen im Vakuum gewonnen.

Durch Alkalischmachen mit Natronlauge und Ausäthern erhält man die freie Base. Das hierbei ungelöst gebliebene Hexahydrocinchonidin wird abfiltriert. Durch Abdampfen des Äthers erhält man eine klebrige, durchsichtige Masse. Zur Reinigung wurde in die gut getrocknete Ätherlösung unter möglichstem Ausschluß von Wasser Salzsäuregas eingeleitet. Man erhält so ein weißes, salzsaures Salz von krystallinischer Struktur, welches an der Luft begierig Wasser anzieht und zerfließt. Wiederum durch Natronlauge erhält man durch Ausäthern die gereinigte Base nach Verdampfen des Äthers als glasigen Rückstand, der im Vakuumexsiccator sich aufbläht und fest wird. Die gut getrocknete Base schmilzt bei 104°. Sie zieht Feuchtigkeit an und ist in Wasser und organischen Lösungsmitteln leicht löslich. An der Luft und bei längerem Liegen färbt sie sich braun. Wie aus den Analysen hervorgeht, handelt es sich um ein Dodekahydrocinchonidin.

3.336 mg Sbst.: 9.140 mg CO_2, 3.310 mg H_2O. — 2.662 mg Sbst.: 0.212 ccm N (21°, 730 mm).

$C_{19}H_{34}N_2O$ (306.29). Ber. C 74.46, H 11.18, N 9.14.
Gef. » 74.72, » 11.07, » 8.88.

1.8772 g der Base in 50 ccm Alkohol gelöst drehten bei einer Rohrlänge von 0.992 dm 1.9° nach links. Temperatur 17°.

$$[\alpha]_D^{17} = -51^\circ.$$

Hexahydro-cinchonidin aus Dihydro-cinchonidin. 2.69 g reines Dihydrocinchonidin vom Schmp. 230° wurden in 20 ccm Eisessig gelöst und zu einer vorher reduzierten Lösung von 2.4 g Platinchlorid, 3.6 g Gummi arabicum, 31 ccm Wasser, 4 ccm Impflösung und 30 ccm Eisessig hinzugefügt. Die kolloidale Lösung nahm bei 53° und 3 Atm. in 1 Stunde 0.72 l = 3 Mol. auf. In den weiteren 2 Stunden nur 0.2 l. Die Isolierung der Substanz geschah wie bei der Chininhydrierung. Die Hauptmenge, weiße Blättchen aus Benzol vom Schmp. 206° (korr.), war identisch mit dem bereits beschriebenen Hexahydrocinchonidin. Die Mutterlaugen lieferten beim Eindunsten geringe Mengen eines glasigen Produktes, welches nicht weiter untersucht wurde.

6.338 mg Sbst.: 17.610 mg CO_2, 5.395 mg H_2O. — 4.410 mg Sbst.: 0.387 ccm N (20°, 709 mm).

$C_{19}H_{28}N_2O$ (300.24). Ber. C 75.94, H 9.39, N 9.33.
Gef. » 75.70, » 9.53, » 9.54.

1.2004 g Sbst., gelöst in 25 ccm Alkohol, drehten bei 17° in einem 1.982 mm langen Rohr 7.8° nach links.

$$[\alpha]_D^{17} = -82° (-81.88°).$$

Hexahydro-cinchonin aus Cinchonin. Auf gleiche Weise wie aus Cinchonidin ein Hexahydrocinchonidin, gelang es auch, aus dem Cinchonin Hexahydrocinchonin zu erhalten. In der Reduktionszeit war kein Unterschied zu bemerken.

2.94 g Cinchonin vom Schmp. 255.5°, gelöst in 20 ccm Eisessig, wurden zu einer vorher reduzierten Lösung von 2.4 g Platinchlorid, 3.6 g Gummi in 31 ccm Wasser, 4 ccm Impflösung und 30 ccm Eisessig hinzugegeben. Die 50° warme Lösung nahm bei 3 Atm. Überdruck in 1 Stunde 3½ Mol. (0.82 l bei 20°) auf. In den darauffolgenden 4½ Stunden konnte keine weitere Absorption erzielt werden. Die Isolierung des entstandenen Produktes geschah wie bei der Hydrierung des Cinchonidins. Aus Benzol wurde die reine Base in Form feiner Nadeln erhalten (1.6 g). Schmp. 241° (korr.). Sie lösen sich in organischen Lösungsmitteln in der Kälte kaum, in der Wärme besser. In Äther sind sie unlöslich. Die Mutterlauge liefert eine geringe Menge eines nicht untersuchten glasigen Rückstandes. Das salzsaure Salz schmilzt bei 308° (korr.).

4.800 mg Sbst.: 13.415 mg CO_2, 4.095 mg H_2O. — 4.680 mg Sbst.: 0.387 ccm N (20°, 742 mm).

$C_{19}H_{28}N_2O$ (300.24). Ber. C 75.94, H 9.39, N 9.33.
Gef. » 76.22, » 9.55, » 9.40.

0.6280 g Sbst., in 25 ccm absolutem Alkohol gelöst, drehen bei 20° und 2 dm Rohrlänge 8.55° nach rechts.

$$[\alpha]_D^{20} = +170.19°.$$

Hexahydro-cinchonin aus Dihydro-chinidin. Während bei der Hydrierung von Dihydrochinin in 6 Stunden eine Totalreduktion erreicht wurde, gelang es bei Dihydrochinidin, in 6 Stunden nur eine Aufnahme von nicht ganz 4 Mol. zu erreichen.

3.26 g Dihydrochinidin (wasserfrei) wurden in 20 ccm Eisessig gelöst und zu einer vorher reduzierten Lösung von 2.4 g Platinchlorwasserstoffsäure, 3.6 g Gummi in 31 ccm Wasser, 4 ccm Impflösung und 30 ccm Eisessig hinzugefügt. Die kolloidale Lösung nahm bei 42° und 3 Atm. Überdruck in 6 Stdn. 20 Min. 0.94 l auf.

Nachdem das Platin mit konzentrierter Salzsäure durch Wasserdampf gefällt und abfiltriert war, wurde im Vakuum stark eingeengt, wobei sich die Lösung schwach gelb färbte. Hierauf erhält man mit starker Natronlauge einen festen Niederschlag, der nach dem Trocknen mit wenig Äther digeriert wurde. Der zurückbleibende Teil schmilzt bei 222°. Durch dreimaliges Umkrystallisieren aus siedendem Benzol erhält man feine weiße Nadeln, welche bei 241° (korr.) schmelzen und mit dem aus Cinchonin dargestellten Hexahydrocinchonin identisch sind.

4.170 mg Sbst.: 11.585 mg CO_2, 3.425 mg H_2O. — 3.410 mg Sbst.: 0.284 ccm N (20°, 740 mm).

$C_{19}H_{28}N_2O$ (300.24). Ber. C 75.94, H 9.39, N 9.33.
Gef. » 75.77, » 9.19, » 9.95.

4.4459 g Sbst., in 25 ccm absolutem Alkohol gelöst, drehten bei 20° und 2 dm Rohrlänge 6.03° nach rechts.

$$[\alpha]_D^{20} = + 169.04^0.$$

Der im Äther leicht lösliche Teil liefert einen amorphen Körper, dessen salzsaures Salz unter dem Mikroskop deutlich krystallisiert erscheint. An der Luft zerfließt es rasch zu einer klebrigen Masse. Die freie Base läßt sich nach dem Trocknen im Exsiccator über Schwefelsäure zerreiben und stellt so ein schwach rötliches Pulver dar, welches bei 83° schmilzt.

Im Vakuum bei 130° verliert die Substanz 1 Mol. Wasser.

4.140 mg Sbst.: 11.000 mg CO_2, 3.521 mg H_2O. — 5.603 mg Sbst.: 0.421 ccm N (20°, 730 mm).

$C_{20}H_{30}N_2O + H_2O$. Ber. C 72.3, H 9.6, N 8.4.
Gef. » 72.46, » 9.51, » 8.41.

168. St. Opolski und T. Zwislocki: Über die Salze der *o*- und *p*-Nitrophenyl-essigester.

(Eingegangen am 7. Juni 1916.)

Daß die Nitrophenylessigester mit Alkalien oder Alkoholaten violette Färbungen geben, wurde zuerst von T. Maxwell[1]) beobachtet. A. Meyer[2]) wollte dies durch die Vermutung erklären, daß dabei ein Wasserstoff der Methylengruppe durch das Alkalimetall substituiert wird. Dieselbe Annahme machte auch W. Borsche[3]), indem er dem aus Natriumäthylat und Dinitrophenylessigsäure-methylester in alkoholischer Lösung sich bildenden Salze die Formel $(NO_2)_2C_6H_3.CHNa.CO_2CH_3$ zuschreibt. Die Salze der nitrierten Phenylessigester hat unseres Wissens niemand zu isolieren und zu bestimmen versucht.

Wie der eine von uns mit A. Weinbaum angedeutet hat[4]), schien es uns interessant, diese Salze näher kennen zu lernen. Wir haben uns dabei auf die Untersuchung der Äthylester der *o*- und *p*-Nitrophenylessigsäure beschränkt.

Die *o*-Nitrophenylessigsäure wurde nach A. Reißert[5]) erhalten und mittels Äthylalkohols und Chlorwasserstoffs esterifiziert. Den entstandenen Ester vermochten wir trotz mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol, Benzol, Ligroin und Äther nicht auf den von Reißert angegebenen Schmp. 69° zu bringen. Er schmolz unscharf bei 65—67°, was vielleicht durch eine Verunreinigung mit dem *p*-Isomeren zu erklären wäre. Aus der ätherischen Lösung dieses Esters fällt das Natriumäthylat das dunkelviolette Salz, welches in absolutem Alkohol mit intensiv violetter Farbe schwer löslich ist. Auch die kleinsten Spuren von Wasser zersetzen es augenblicklich. Sogar in absolutem Alkohol ist es nicht haltbar; die violette Färbung macht bald einer schmutzigen Platz.

0.1372 g Sbst.: 0.0424 g Na_2SO_4.

$C_{10}H_{10}O_4NNa$. Ber. Na 9.97. Gef. Na 10.03.

Das Kaliumsalz unterscheidet sich durch größere Löslichkeit in Alkohol. Es ist ebenfalls dunkel-violett und auf die Einwirkung der Feuchtigkeit sehr empfindlich.

0.1573 g Sbst.: 0.0545 g K_2SO_4.

$C_{10}H_{10}O_4NK$. Ber. K 15.83. Gef. K 15.55.

Infolge der großen Unbeständigkeit des Kaliumsalzes in alkoholischer Lösung wurde das Silbersalz durch längeres Schütteln des

---

[1]) B. **12**, 1765 [1879]. [2]) B. **21**, 1306 [1888]. [3]) B. **42**, 1310 [1909].
[4]) B. **47**, 1560 [1914]. [5]) B. **30**, 1030 [1897] und **31**, 395 [1898].

festen Kaliumsalzes mit alkoholischem Silbernitrat erhalten. Es ist dunkelbraun und in gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich. Beim Erwärmen verpufft es plötzlich.

0.1632 g Sbst.: 0.0730 AgCl.

$C_{10}H_{10}O_4NAg$. Ber. Ag 34.15. Gef. Ag. 33.72.

Der *p*-Nitrophenylessigester verhält sich seinem *o*-Isomeren ganz ähnlich. Seine Natrium- und Kaliumsalze sind im festen Zustande dunkelbraun und lösen sich in absolutem Alkohol mit einer schön violetten Färbung, welche bald in eine schmutzig-braune übergeht. Das Natriumsalz ist leichter löslich als das Kaliumsalz.

0.1049 g des Natriumsalzes: 0.0319 g Na_2SO_4.

$C_{10}H_{10}O_4NNa$. Ber. Na 9.97. Gef. Na 9.86.

0.1791 g des Kaliumsalzes: 0.0629 g K_2SO_4.

$C_{10}H_{10}O_4NK$. Ber. K 15.83. Gef. K 15.77.

In der Absicht, farbige Alkylderivate zu erhalten, haben wir die Kalium- und Silbersalze beider Ester der Einwirkung von Jodmethyl unter Ausschluß der Feuchtigkeit unterworfen. Es bildet sich dabei Kalium- eventuell Silberjodid und eine dunkel gefärbte Flüssigkeit, die sich bald zersetzte. Wir konnten daraus nichts Definierbares isolieren. Eine analoge Reaktion hat W. Borsche[1]) untersucht; nach seinem Befunde reagiert das Benzoylchlorid auf *p*-Nitrophenylessigester in Gegenwart von Natriumäthylat nicht.

Die intensive Färbung der Salze beider untersuchten farblosen Ester läßt sich nur durch eine Isomerisation im Sinne der Umwandlungstheorie von Hantzsch erklären. Eine Enol-Isomerisation, die hier wohl möglich wäre, ist mit der großen konstatierten Farbenvertiefung nicht vereinbar. Dagegen spricht auch die große Analogie mit den Salzen der Nitrophenyl-acetonitrile, die der eine von uns bald zu beschreiben beabsichtigt. Man muß annehmen, daß hier die Nitrogruppen und nicht die Carbonylgruppe sich bei der Salzbildung betätigen, was zu der Formel $C_2H_5O.CO.CH:C_6H_4:NO_2Me$ führt.

Lemberg, II. Chem. Universitätslaboratorium.

[1]) B. **42**, 3596 [1909].

169. S. Gabriel: Über einige Orthoderivate der Zimtsäure.

[Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 15. Juni 1916.)

I. *o*-Nitro-zimtsäure.

Die Säure wird meistens durch Nitrieren der Zimtsäure hergestellt, wobei bekanntlich ein Gemisch von *ortho*- und *para*-Verbindung entsteht, dessen Trennung mit gewissen Unbequemlichkeiten verknüpft ist. Bequemer benutzt man den leicht zugänglichen *o*-Nitrobenzaldehyd als Ausgangsmaterial, den man dem Perkinschen Verfahren unterwirft; über die Ausbeuten nach dieser Reaktion lagen keine Angaben[1]) vor, da sie seinerzeit nur zum Nachweis des *o*-Nitrobenzaldehyds ausgeführt worden ist. Doch eignet sie sich auch, wie aus folgenden Daten zu ersehen ist, zur schnellen und ergiebigen Darstellung der *ortho*-Säure.

10 g *o*-Nitrobenzaldehyd werden mit 13 ccm Essigsäureanhydrid und 10 g frisch geschmolzenem, gepulvertem Kaliumacetat im Ölbade auf ca. 130—140° unter Umschwenken erhitzt; sobald die Reaktion unter Aufkochen beginnt, nimmt man den Kolben heraus und erwärmt, wenn das Aufkochen vorüber, noch etwa 15 Minuten auf 140°. Dann wird das Ganze mit überschüssiger Sodalösung gekocht, vom ungelösten Harz filtriert und aus dem heißen Filtrat die Nitrozimtsäure mit Salzsäure gefällt. Ausbeute 8.5, d. h. $^2/_3$ der Theorie.

Hierbei sei bemerkt, daß E. Knoevenagel[2]) aus dem *o*-Nitrobenzaldehyd über das *o*-Nitrobenzyliden-anilin durch Behandlung mit Malonsäure 50 % der Theorie an *o*-Nitrozimtsäure erhalten hat.

II. *o*-Amino-zimtsäure.

o-Phthalimido-zimtsäure, $C_8H_4O_2N.C_6H_4.CH:CH.CO_2H$, wird erhalten, wenn man Phthalsäureanhydrid (3.6 g) und *o*-Aminozimtsäure (4.0 g) innig gemischt bei etwa 210° bis zum Aufhören der Wasserabgabe erhitzt und dann zur Vollendung der Umsetzung bei 250° zusammenschmilzt. Das Produkt krystallisiert aus 40 ccm siedendem Eisessig in kurzen Prismen vom Schmp. 240—241°; Ausbeute 5.7 g.

0.1544 g Sbst.: 0.3925 g CO_2, 0.0512 g H_2O.

$C_{17}H_{11}NO_4$. Ber. C 69.62, H 3.84.
Gef. » 69.33, » 3.71.

---

1) S. Gabriel und R. Meyer, B. 14, 830 [1881].
2) E. Knoevenagel, B. 31, 2609 ff. [1898].

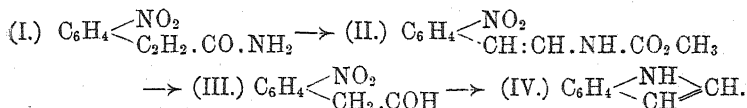
Um diese Säure in ihr Amid, $C_8H_4O_2N.C_6H_4.CH:CH.CO.NH_2$, zu verwandeln, wurde sie (0.9 g) mit Pentachlorphosphor (0.7 g) und einigen ccm Phosphoroxychlorid gekocht, die entstandene Lösung im Vakuum bei 100° vom Oxychlorid befreit und das zurückbleibende krystallinische, über 100° schmelzende Säurechlorid in trocknem Benzol gelöst mit Ammoniakgas behandelt. Das Produkt wird abgesogen, mit Wasser vom Salmiak befreit und aus etwa 100 Tln. siedendem Alkohol umkrystallisiert. Man erhält rhombische Platten und Prismen (0.4 g) vom Schmp. 258—260°.

0.1531 g Sbst.: 0.3918 g CO_2, 0.0604 g H_2O.

$C_{17}H_{12}N_2O_3$. Ber. C 69.86, H 4.11.
Gef. » 69.79, » 4.41.

R. A. Weerman[1]) hat gezeigt, daß man *o*-Nitro-zimtsäureamid (I) durch Behandlung mit Natriumhypochlorit und Holzgeist in *o*-Nitrostyryl-carbaminsäureester (II) überführen, diesen durch Säure zu *o*-Nitrophenyl-acetaldehyd (III) aufspalten und letzteren zu Indol (IV) reduzieren kann:

$$(I.)\ C_6H_4<^{NO_2}_{C_2H_2.CO.NH_2} \rightarrow (II.)\ C_6H_4<^{NO_2}_{CH:CH.NH.CO_2CH_3}$$

$$\rightarrow (III.)\ C_6H_4<^{NO_2}_{CH_2.COH} \rightarrow (IV.)\ C_6H_4<^{NH}_{CH}>CH.$$

Auf analogem Wege sollte man aus der vorbeschriebenen Phthalylverbindung durch Natriumhypochlorit den *o*-Phthalimidostyryl-carbaminester, $C_8H_4O_2N.C_6H_4CH:CH.NH.CO_2CH_3$, und aus diesem durch Spaltung den *o*-Aminophenyl-acetaldehyd resp. das um H_2O ärmere Indol gewinnen.

Dies gelingt ohne Isolierung der Zwischenprodukte wie folgt:

2.7 g *o*-Phthalimido-zimtsäureamid werden mit 30 ccm Holzgeist und 15 ccm Natriumhypochloritlösung[2]) vermischt; es tritt Erwärmung ein. Nachdem die Reaktion auf Jodkalium-Stärke-Papier verschwunden ist, wird das Ganze auf dem Wasserbade verdunstet, der Rückstand mit sehr wenig Wasser angerieben, abgesogen und in lauem Wasser gelöst, die Lösung heiß mit Salzsäure versetzt, wobei eine schleimige, harzige Fällung (2.5 g) entsteht. Beim Destillieren mit 20 ccm 15-prozentiger Kalilauge liefert sie Indol (0.15 g).

III. *o*-Cyan-zimtsäure, $CN.C_6H_4.CH:CH.CO_2H$.

Für die Darstellung dieser Säure bestehen 3 Vorschriften: 1. Aus *o*-Cyanbenzalchlorid nach der Perkinschen Reaktion[3]), wobei nur

---

[1]) A. **401**, 1 [1913]. [2]) Nach R. A. Weerman, A. **401**, 5, bereitet.
[3]) A. Drory, B. **24**, 2574 [1891].

geringe Ausbeuten erhalten werden; 2. aus Salzen des Nitroso-β-naphthols durch Isomerisation bei 250° [1]), die sich gleichfalls als sehr wenig ergiebig erwies, da viel dunkle Nebenprodukte entstanden; 3. aus *o*-Aminozimtsäureester nach der Sandmeyerschen Reaktion [2]), wobei zunächst der Ester der gewünschten Säure erhalten wird, den man alsdann verseift.

Es zeigte sich, daß man sie direkt gewinnen kann, wenn man die freie *o*-Aminsäure statt ihres Esters benutzt und zwar wie folgt verfährt.

Nach E. Fischer und H. Kuzel [3]) wurden 5 g *o*-Aminozimtsäure in 4.5 ccm konzentrierter Salzsäure und 35 ccm Wasser gelöst, abgekühlt, der Brei in 250 ccm 10-prozentiger Natriumnitritlösung eingetragen, ev. filtriert und in eine warme Lösung von Kaliumkupfercyanür (aus 9 g Kupfervitriol und 12 g Cyankalium in 50—60 ccm Wasser) unter Umschütteln eingetragen. Nachdem die Lösung ¼ Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt worden ist, wird sie filtriert; aus dem Filtrat scheiden 40 ccm rauchender Salzsäure einen Niederschlag ab, den man abfiltriert und durch Aufkochen mit 40 ccm 20-prozentiger Salzsäure von Kupferverbindungen befreit. Der ungelöste Rückstand wird aus der 35—40-fachen Menge kochenden Alkohols oder auch aus ca. 50 ccm siedendem Eisessig umkrystallisiert, dem man zur Verminderung der Dunkelfärbung einige Tropfen starker Salpetersäure zusetzt. Die Ausbeute beträgt etwa 50 % der Theorie.

Zur Überführung in das *o*-Cyan-zimtsäureamid, $CN.C_6H_4.C_2H_2.CO.NH_2$, wurde die Säure (0.7 g) mit Pentachlorphosphor (1 g) im Kolben auf dem Wasserbade verflüssigt, das Phosphoroxychlorid im Vakuum bei 100° abdestilliert, und das hinterbleibende Cyanzimtsäurechlorid, eine radialfaserige unter 100° schmelzende Krystallmasse, in benzolischer Lösung mit Ammoniakgas im Überschuß behandelt: die nach dem Verdunsten des Benzols verbliebene feste Substanz befreit man mit Wasser vom Salmiak und löst sie in etwa 200 ccm kochendem Wasser. Beim Erkalten fällt das Amid in Nadeln und Blättern vom Schmp. 203—204° aus.

0.1551 g Sbst.: 0.3979 g CO_2, 0.0672 g H_2O.

$C_{10}H_8N_2O$. Ber. C 69.78, H 4.65.

Gef. » 69.97, » 4.85.

Das *o*-Cyan-zimtsäurechlorid (s. o.) ist fast unlöslich in Petroläther, krystallisiert aus Ligroin in feinen Nadeln vom Schmp. 94—96° und ist im Vakuum unzersetzt destillierbar.

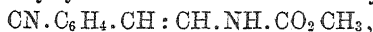
---

[1]) Bayer & Co., D. R.-P. 116123 (C. **1901**, I, 69).

[2]) G. Komppa, B. **27** Ref., 262 [1894].

[3]) A. **221**, 272 [1883].

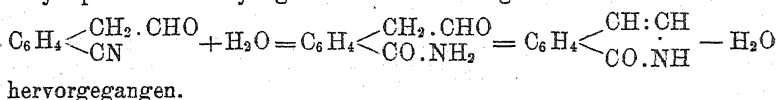
Das Amid kann man nach dem Verfahren von R. A. Weerman in α-Cyanstyryl-carbaminsäure-methylester,

$CN.C_6H_4.CH:CH.NH.CO_2CH_3$,

überführen, indem man es (0.8 g) in 6 ccm Holzgeist aufschlämmt, mit 7.5 ccm Natriumhypochloritlösung (s. o.) schüttelt, wobei allmählich Lösung eintritt, und dann das Ganze auf dem Wasserbade erhitzt, bis es orangerot geworden ist. Beim Erkalten fallen Krystallnädelchen aus, die sich sehr schwer selbst in kochendem Wasser lösen und bei 175° schmelzen. Ausbeute ca. 0.27 g.

0.1405 g Sbst.: 0.3365 g CO_2, 0.0639 g H_2O.

$C_{11}H_{10}N_2O_2$. Ber. C 65.34, H 4.95.
Gef. » 65.32, » 5.09.

Bei der Hydrolyse dieses Urethans war, wenn die Cyangruppe intakt blieb, *o*-Cyanphenyl-acetaldehyd $CN.C_6H_4.CH_2.COH$, und wenn sie verseift wurde, der Halbaldehyd der Homophthalsäure $COOH.C_6H_4.CH_2.COH$ zu erwarten, der ev. als Ausgangsmaterial für eine Isochinolin-Synthese[1]) hätte dienen können. Kocht man 2 g Urethan mit 40 ccm 20-prozentiger Salzsäure eine halbe Stunde, filtriert nach dem Verdünnen mit 40 ccm Wasser vom Harz (0.5 g) ab, entfärbt das Filtrat mit Kohle und dampft es dann im Vakuum bei 60° völlig ein, so hinterbleibt eine schneeweiße Kruste (0.6 g), die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol sich als Isocarbostyryl vom Schmp. 209° erwies. Letzteres ist also aus dem offenbar zunächst entstandenen *o*-Cyanphen-acetaldehyd gemäß der Gleichung:

$$C_6H_4<^{CH_2.CHO}_{CN} + H_2O = C_6H_4<^{CH_2.CHO}_{CO.NH_2} = C_6H_4<^{CH:CH}_{CO.NH} - H_2O$$

hervorgegangen.

IV. Zimt-*o*-carbonsäure

geht leicht in ihr Chlorid, $Cl.CO.C_6H_4.CH:CH.CO.Cl$ (aus Ligroin in Nadeln vom Schmp. 69.5—70.5°) über, wenn man sie (0.9 g) mit Pentachlorphosphor (1.1 g) im Wasserbade erwärmt und das Phosphoroxychlorid im Vakuum bei 100° abdestilliert.

0.2911 g Sbst.: 0.3612 g AgCl.

$C_{10}H_6O_2Cl_2$. Ber. Cl 31.00. Gef. Cl 30.68.

In Ligroin mit überschüssigem Ammoniakgas behandelt, liefert es das Diamid, $NH_2.CO.C_6H_4.CH:CH.CO.NH_2$, das aus wenig heißem Wasser oder aus viel Alkohol in langen Nadeln vom Schmp. 200—201° anschießt.

---

[1]) S. Gabriel, B. 19, 1654 [1886].

0.1459 g Sbst.: 0.3395 g CO_2, 0.0710 g H_2O. — 0.1557 g Sbst.: 20.3 ccm N (20°, 751 mm).

$C_{10}H_{10}N_2O_2$. Ber. C 63.16, H 5.26, N 14.74.
Gef. » 63.46, » 5.44, » 14.79.

In der Absicht, zu der halbseitig veresterten *o*-Zimtcarbonsäure, $CH_3.CO_2.C_6H_4.CH:CH.CO_2H$, zu gelangen, sollte der »wahre« *o*-Phthalaldehydsäureester, $CH_3.CO_2.C_6H_4.COH$, der Perkinschen Reaktion unterworfen werden.

Zur Gewinnung des letzteren hat man nach H. Meyer[1]) Phthalaldehydsäure entweder mit Thionylchlorid zu erwärmen und nach Entfernung des überschüssigen Chlorids mit Holzgeist zu behandeln oder die Säure mit Holzgeist und etwas Schwefelsäure zu kochen: das ölförmige Produkt, der wahre Methylester, soll bei 220—222° sieden und auf Anregung mit dem bei 44° schmelzenden Phthalaldehydsäure-pseudoester, $C_6H_4<\begin{matrix}CH(OCH_3)-\\CO-----O\end{matrix}$, nicht erstarren.

Nach diesen Vorschriften arbeitend, erhielt ich aber stets den Pseudoester: das Öl erstarrte nämlich fast völlig auf Anregung mit dem Pseudoester, der übrigens, entgegen der bisherigen Angabe, nicht bei 242—245°, sondern erst bei 285—287° unter 761 mm Druck siedet.

Es liegt nahe, anzunehmen, daß, wenn nach H. Meyers Vorschrift der wahre Ester entsteht, bei der Einwirkung des Thionylchlorids auf die Säure sich zunächst das wahre Chlorid der Phthalaldehydsäure, $Cl.CO.C_6H_4.COH$, gebildet haben mußte; allein meine Beobachtung sprach dafür, daß das isomere, bisher unbekannte α-Chlorphthalid, $C_6H_4<\begin{matrix}CHCl\\CO\end{matrix}>O$, entstanden war.

Um diese Frage zu entscheiden, wurden 2 g Phthalaldehydsäure mit 5 ccm reinem Thionylchlorid gekocht und die Lösung im Vakuum auf dem Wasserbade verdunstet; der erstarrte Rückstand gab, in Petroleum gelöst, Krystalle vom Schmp. 61°; diese erwiesen sich identisch mit einem Produkte, welches erhalten wurde, indem man in 6.7 g Phthalid bei 140° Chlor einleitete, bis die Gewichtszunahme 1.7 g betrug. Der Körper wurde nach dem Aufstreichen auf Ton aus Petroläther in 6-eckigen Platten vom Schmp. 60—61° gewonnen und bestand aus

α-Chlor-phthalid, $\underline{CO}.C_6H_4.CHCl.\underline{O}$ (CO und O verbunden).

0.2936 g Sbst., mit Natriumäthylat gekocht: 17.2 ccm $^1/_{10}$-*n*. $AgNO_3$.

$C_8H_5O_2Cl$. Ber. Cl 21.07. Gef. Cl 20.79.

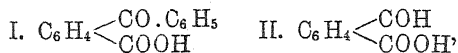
---

[1]) M. 25, 496 [1904].

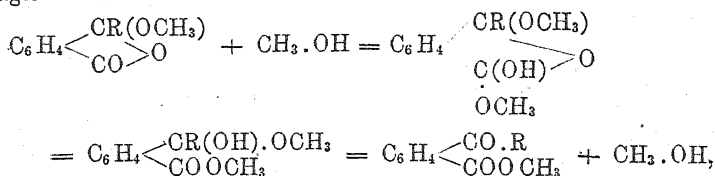
Diese Beobachtung macht es erklärlich, daß nach der Behandlung der Phthalaldehydsäure mit Thionylchlorid und dann mit Holzgeist der Pseudoester, $\underline{CO.C_6H_4.CH(OCH_3)-O}$, und nicht der wahre Ester entsteht.

Hierzu sei aber Folgendes bemerkt:

Bei den *o*-Carbonsäuren der aromatischen Ketone, z. B. der *o*-Benzoylbenzoesäure (I.), die ihrer Konstitution nach der Phthalaldehydsäure (II.) vergleichbar sind:

$$\text{I. } C_6H_4<^{CO.C_6H_5}_{COOH} \qquad \text{II. } C_6H_4<^{COH}_{COOH},$$

liegen die Verhältnisse so, daß aus ersteren nach den Untersuchungen von G. Eggerer und H. Meyer[1]) durch Thionylchlorid ausnahmslos das Chlorid der ψ-Form bezw. durch weitere Behandlung mit Alkohol immer primär der ψ-Ester gebildet wird, daß aber dieser an sich stabile Ester bei Gegenwart von Mineralsäure mit dem Alkohol weiter reagiert nach dem Schema:

$$C_6H_4<^{CR(OCH_3)}_{CO}>O + CH_3.OH = C_6H_4 \begin{array}{l} CR(OCH_3) \\ C(OH) \\ \;\; OCH_3 \end{array} > O$$

$$= C_6H_4<^{CR(OH).OCH_3}_{CO\,OCH_3} = C_6H_4<^{CO.R}_{COO\,CH_3} + CH_3.OH,$$

d. h. in den normalen Ester übergehen kann.

Ob bei dem ψ-Ester der Phthalaldehydsäure eine ähnliche Isomerisation durchführbar ist, bleibt zu entscheiden.

Hrn. Dr. Eugen Immendörfer habe ich wiederum für sachkundige Mitarbeit bestens zu danken.

---

170. Wilhelm Prandtl: Über die Oxydation von Manganosalz zu Manganisalz durch salpetrige Säure.

[Vorläufige Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Kgl. bayerischen Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 4. Juli 1916.)

Das zweiwertige Mangan läßt sich in wäßriger Lösung durch salpetrige Säure leicht zu dreiwertigem oxydieren, und letzteres kann dann als Manganichlorid oder intensiv gefärbtes Manganioxalat

[1]) M. 34, 71 [1913].

nachgewiesen werden. Folgende Versuche, die sich alle im Reagensglase leicht ausführen lassen, beweisen dies:

1. Versetzt man eine gekühlte Manganosalzlösung (Chlorid oder Sulfat) mit überschüssiger konzentrierter Salzsäure und dann mit einigen Tropfen Kalium- oder Natriumnitritlösung, so färbt sich die Flüssigkeit infolge der Bildung von Manganichlorid, $MnCl_3$, intensiv braungelb (wie eine Auflösung von Braunstein in kalter konzentrierter Salzsäure). Überzeugender wirkt der Versuch, wenn man die gekühlte konzentrierte Salzsäure zuerst mit etwas Nitritlösung vermischt und zu der gelben Flüssigkeit einige Tropfen Manganosalzlösung hinzufügt.

2. Fügt man zu einer neutralen Manganosalzlösung bei Zimmertemperatur überschüssige neutrale Alkalinitritlösung, so erhält man eine gelbe Flüssigkeit, die sich auf Zusatz von Oxalsäure unter Entwicklung von Stickoxyd intensiv kirschrot färbt infolge der Bildung von Manganioxalat. Die Färbung der Lösung bleibt ziemlich lange Zeit bestehen und ist so intensiv, daß man durch sie noch sehr kleine Mengen von Mangan erkennen kann[1]), auch wenn gleichzeitig viel Eisen in Lösung ist.

Die Konzentration der zu den beschriebenen Versuchen verwendeten Lösungen kann innerhalb ziemlich weiter Grenzen schwanken, ohne daß die Reaktionen mißlingen; aus diesem Grunde wurden vorläufig keine bestimmteren Angaben gemacht.

Die Leichtigkeit, mit der sich Manganosalze durch salpetrige Säure zu Manganisalzen oxydieren lassen, ist um so bemerkenswerter, als bekanntlich umgekehrt salpetrige Säure die höheren Oxydationsstufen des Mangans zu Manganosalz reduziert. Es ist beabsichtigt, den Verlauf der Reaktionen zwischen Mangansalzen und salpetriger Säure eingehend zu untersuchen.

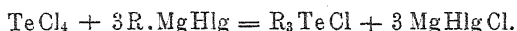
---

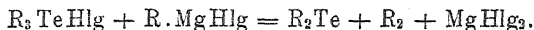
[1]) Wegen der Intensität der Färbung hat schon J. F. Sacher (Ch. Z. 39, 349 [1915]) das durch Lösen von autooxydiertem Manganohydroxyd in Oxalsäure gebildete Oxalat zum Nachweise von Mangan und besonders von Oxalsäure empfohlen.

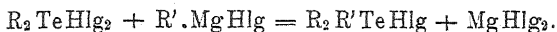
171. Karl Lederer: Versuch zur Darstellung optisch-aktiver Tellurverbindungen. Über Phenyl-*p*-tolyl-tellurverbindungen.

(Eingegangen am 21. Juni 1916.)

Vor mehreren Jahren habe ich gezeigt, daß bei der Einwirkung von Grignard-Lösungen auf Tellurtetrachlorid Triaryltelluroniumsalze entstehen:

$$TeCl_4 + 3R.MgHlg = R_3TeCl + 3MgHlgCl.$$

Die Ausbeute war gering, ein Teil des Tellurtetrachlorids wurde zu Tellur reduziert. Die Ausbeute wurde aber noch wesentlich dadurch beeinträchtigt, daß die Grignard-Lösung ihrerseits auf die gebildeten Telluroniumsalze reduzierend wirkt[1]):

$$R_3TeHlg + R.MgHlg = R_2Te + R_2 + MgHlg_2.$$

Es war anzunehmen, daß man bei der Einwirkung von Grignard-Lösungen auf Diaryltelluroniumdihalogene zu Triaryltelluroniumverbindungen gelangen würde:

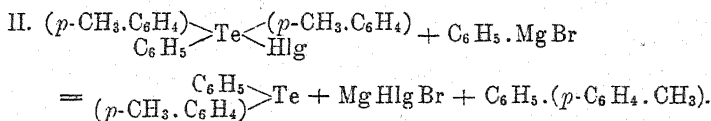
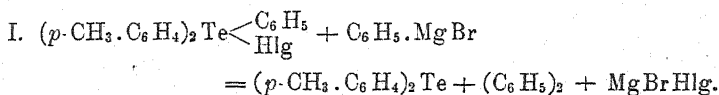
$$R_2TeHlg_2 + R'.MgHlg = R_2R'TeHlg + MgHlg_2.$$

Diese Annahme fand ich bestätigt. Bei der Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid auf Di-*p*-tolyl-telluroniumdichlorid erhielt ich in guter Ausbeute ein Gemisch von Di-*p*-tolyl-phenyl-telluroniumchlorid und -Bromid, welche zur Reinigung in das in Wasser schwer lösliche Jodid verwandelt wurden.

Die Reduktion der neuen Verbindung zum Tellurid kann nach zwei verschiedenen Richtungen verlaufen:

$$\text{I. } (p\text{-}CH_3.C_6H_4)_2Te{<}{\begin{matrix}C_6H_5\\Hlg\end{matrix}} + C_6H_5.MgBr$$

$$= (p\text{-}CH_3.C_6H_4)_2Te + (C_6H_5)_2 + MgBrHlg.$$

$$\text{II. } {\begin{matrix}(p\text{-}CH_3.C_6H_4)\\C_6H_5\end{matrix}}{>}Te{<}{\begin{matrix}(p\text{-}CH_3.C_6H_4)\\Hlg\end{matrix}} + C_6H_5.MgBr$$

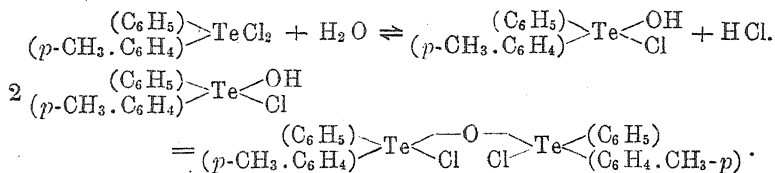
$$= {\begin{matrix}C_6H_5\\(p\text{-}CH_3.C_6H_4)\end{matrix}}{>}Te + MgHlgBr + C_6H_5.(p\text{-}C_6H_4.CH_3).$$

Wie die Untersuchung ergab, wurde die neue Telluroniumverbindung zum Phenyl-*p*-tolyl-tellurid reduziert, also zu einem gemischten Diaryltellurid (II). Gemischte Telluride sind bis heute noch nicht beschrieben worden, das von mir beschriebene Tellurid ist der erste Vertreter dieser Klasse von Verbindungen. Zur Darstellung des neuen Tellurids war es zweckmäßig, Phenylmagnesiumbromid im

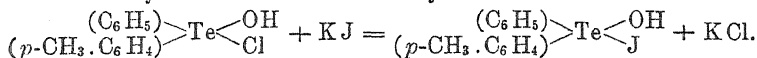
[1]) B. 44, 2287—2292 [1911].

Überschuß auf Di-*p*-tolyl-telluroniumdibromid einwirken zu lassen. Das neue Tellurid vereinigt sich mit Chlor, Brom und Jod genau so, wie es bereits bei anderen Telluriden von mir beschrieben wurde. Das Dibromid geht mit Natronlauge oder Ammoniak in das Oxyd über. Das Dichlorid und Dibromid lösen sich in Wasser und gehen in die basischen Salze über, welche aber nur in Form ihrer Anhydride erhalten wurden:

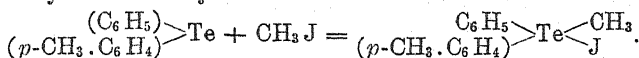
$$\begin{matrix}(C_6H_5)\\(p\text{-}CH_3.C_6H_4)\end{matrix}>TeCl_2 + H_2O \rightleftharpoons \begin{matrix}(C_6H_5)\\(p\text{-}CH_3.C_6H_4)\end{matrix}>Te<\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix} + HCl.$$

$$2\,\begin{matrix}(C_6H_5)\\(p\text{-}CH_3.C_6H_4)\end{matrix}>Te<\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix}$$

$$= \begin{matrix}(C_6H_5)\\(p\text{-}CH_3.C_6H_4)\end{matrix}>Te<\begin{matrix}-O-\\Cl\quad Cl\end{matrix}>Te<\begin{matrix}(C_6H_5)\\(C_6H_4.CH_3\text{-}p)\end{matrix}.$$

Versetzt man eine wäßrige Lösung des Chlorids mit Kaliumjodid, so entsteht das basische Jodid. Es wurde merkwürdigerweise in Form des Hydrats und nicht als Anhydrid erhalten:

$$\begin{matrix}(C_6H_5)\\(p\text{-}CH_3.C_6H_4)\end{matrix}>Te<\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix} + KJ = \begin{matrix}(C_6H_5)\\(p\text{-}CH_3.C_6H_4)\end{matrix}>Te<\begin{matrix}OH\\J\end{matrix} + KCl.$$

In diesen drei Verbindungen sind die vier Valenzen des Tellurs durch vier verschiedene Radikale abgesättigt. Eine Zerlegung in die beiden optisch-aktiven Komponenten konnte nicht durchgeführt werden.

Das neue Tellurid vereinigt sich mit Jodmethyl zum Phenyl-*p*-tolyl-methyl-telluroniumjodid:

$$\begin{matrix}(C_6H_5)\\(p\text{-}CH_3.C_6H_4)\end{matrix}>Te + CH_3J = \begin{matrix}C_6H_5\\(p\text{-}CH_3.C_6H_4)\end{matrix}>Te<\begin{matrix}CH_3\\J\end{matrix}.$$

Auch hier sind die vier Valenzen durch vier verschiedene Radikale abgesättigt. Die neue Verbindung ist nicht genügend beständig, um weiter untersucht zu werden.

Das neue Tellurid verbindet sich mit den drei Quecksilberdihalogeniden zu amorphen Doppelsalzen.

Experimenteller Teil.

Di-*p*-tolyl-phenyl-telluroniumjodid, $(p\text{-}CH_3.C_6H_4)_2Te<\begin{matrix}C_6H_5\\J\end{matrix}$.

Eine aus 12.4 g Brombenzol (3 Mol) und 1.96 g Magnesium (3 Mol) in 60 ccm absolutem Äther bereitete Grignard-Lösung wurde rasch zu 10 g in 250 ccm Toluol gelöstem Di-*p*-tolyltelluroniumdichlorid (1 Mol) gegossen. Diese Mischung wurde schnell durchgerührt und sofort mit 25 ccm Wasser zersetzt. Der weiße Niederschlag wurde abgesaugt, zuerst mit Alkohol, dann mit Chloroform extrahiert. Der nach dem Verdampfen verbleibende Rückstand wurde in viel Wasser gelöst und mit Kaliumjodid versetzt. Die neue Verbindung wurde so in Form des Jodids erhalten, der gebildete Niederschlag

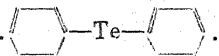
wurde abgesaugt und im Vakuumexsiccator getrocknet. Die Ausbeute betrug 10.1 g, also nahezu 75 % der Theorie. Das Rohprodukt sintert bei 202° und schmilzt gegen 209°. Das Jodid ist in heißem Wasser schwer löslich und scheidet sich beim Erkalten amorph aus. In heißem Toluol löst sich das Jodid sehr schwer, beim Erkalten scheidet es sich zuerst amorph, später in Form kleiner Kryställchen aus, die unter dem Mikroskop als kleine vierseitige Säulen erscheinen. Das Jodid ist in Alkohol beim Erwärmen leicht löslich und scheidet sich beim Erkalten zum Teil wieder aus, aber auch hier ist die Krystallausbildung keine ausgeprägte. Unter dem Mikroskop sieht man nur vereinzelt kleine vierseitige Säulen. In Chloroform ist das Jodid spielend leicht löslich. Das Jodid wird aber in Form schöner, vierseitiger Säulen erhalten, wenn man verdünnte alkoholische Lösungen mit absolutem Äther bis zur Trübung versetzt. Das so erhaltene Jodid schmilzt zwischen 209° und 210°, von 206° ab sintert es. Zur Analyse wurde es bei 125° getrocknet.

0.1614 g Sbst.: 0.0758 g AgCl.

$C_{20}H_{19}TeJ$. Ber. J 24.73. Gef. J 25.39.

Das Bromid wurde durch Kochen einer wäßrigen Lösung des Jodids mit Silberbromid erhalten. Aus heißem Wasser krystallisiert das Bromid in Form kleiner, warzenförmiger Drusen. Das so erhaltene Bromid schmilzt zwischen 230° und 231°, von 227° ab sintert es. Das Bromid ist in Wasser sehr schwer löslich, es löst sich leichter in Alkohol, in Chloroform ist es spielend leicht löslich, in Toluol löst es sich dagegen kaum. Zur Analyse wurde das Bromid bei 125° getrocknet.

0.1716 g Sbst.: 0.3228 g CO_2, 0.0673 g H_2O.

$C_{20}H_{19}TeBr$. Ber. C 51.44, H 4.07.
Gef. » 51.30, » 4.29.

Das Pikrat wurde in Form eines gelben, rasch erstarrenden Harzes beim Versetzen der wäßrigen Lösung des Bromids mit Pikrinsäure erhalten. Aus Alkohol krystallisiert das Pikrat in Form gelber, rhombischer, rosettenförmig vereinigter Plättchen. Das Pikrat schmilzt zwischen 132° und 133°, von 128° ab sintert es.

0.1482 g Sbst.: 0.2744 g CO_2, 0.0466 g H_2O.

$C_{26}H_{21}TeN_3O_7$. Ber. C 50.77, H 3.41.
Gef. » 50.49, » 3.49.

p-Tolyl-phenyl-tellurid, $CH_3.C_6H_4$—Te—C_6H_5.

In eine aus 157 g Brombenzol (etwas mehr als 5 Mol) und 25 g Magnesium (etwas mehr als 5 Mol) in 500 ccm absolutem Äther bereitete Grignard-Lösung werden langsam 90 g Di-*p*-tolyl-tellu-

roniumdibromid eingetragen. Das Dibromid geht zum größten Teil in Lösung. Nach dreistündigem Kochen am Wasserbade wurde mit Eiswasser zersetzt und schwach mit Salzsäure angesäuert. Die festen Bestandteile wurden abgesaugt und die wäßrige Schicht von der ätherischen getrennt. Der feste Rückstand, ungefähr 3 g, besteht aus einem Gemisch und wurde nicht weiter untersucht. Die ätherische Schicht wurde gut mit Wasser geschüttelt und über Kali getrocknet, nachher im Kohlensäurestrom abdestilliert und der Rückstand im Vakuum von den letzten Spuren Wasser befreit, in Äther gelöst und mit Brom versetzt. Der gelbe Niederschlag wurde abfiltriert und getrocknet. Die Ausbeute beträgt 68 g.

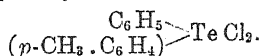
Die Reduktion zum Tellurid erfolgt folgendermaßen:

50 g Dibromid werden in schwach alkalischem Wasser gelöst und in eine Lösung von Natriumbisulfit gegossen. Die Reduktion erfolgt momentan, das Tellurid bleibt zum Teil suspendiert, zum Teil scheidet es sich in fester Form aus. Das Tellurid wurde in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit verdünnter Natronlauge geschüttelt und über Kali getrocknet. Der Äther wurde im Kohlensäurestrom abdestilliert. Bei 16 mm zwischen 207° und 208° destilliert das Tellurid über, das in der Vorlage langsam erstarrt. Es krystallisiert aus Alkohol in Form feiner Nadeln, die zwischen 63° und 64° unter vorhergehendem Sintern von 59° ab schmelzen. Dieses Umkrystallisieren ist mit großen Verlusten verbunden, zum Teil scheidet sich das Tellurid ölig aus und erstarrt später. Die Ausbeute aus 50 g Dibromid betrug 27.2 g an reinem, nicht umkrystallisiertem Tellurid.

0.1575 g Sbst.: 0.3012 g CO_2, 0.0608 g H_2O. — 0.2480 g Sbst: 0.1074 g Te.

$C_{13}H_{12}Te$. Ber. C 52.79, H 4.06, Te 43.14.
Gef. » 52.16, » 4.32, » 43.30.

p-Tolyl-phenyl-telluroniumdichlorid,

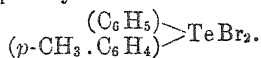
$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ (p\text{-}CH_3.C_6H_4) \end{matrix} > Te\,Cl_2.$$

10 g Tellurid wurden in 150 ccm absolutem Äther gelöst und in diese Lösung ein trockner Chlorstrom eingeleitet. Das Chlorid scheidet sich bald in Form einer weißen, krystallinischen Masse aus, die bald die ganze Lösung erfüllt. Man saugt ab, wäscht mit Äther nach. Der Äther liefert beim Verdampfen noch eine nicht unbedeutende Menge Dichlorid; die Ausbeute betrug fast 12.4 g. Das Chlorid löst sich spielend leicht in Benzol, Toluol, Xylol, Chloroform, Kohlenstofftetrachlorid und in Schwefelkohlenstoff. Es löst sich schwer in Methyl- und Äthylalkohol; in Benzin ist es noch viel schwerer lös-

lich, in Petroläther ist es dagegen so gut wie unlöslich. Aus Methylalkohol umkrystallisiert erhält man das Chlorid in Form von Nadeln, die zwischen 135° und 136° schmelzen, bei 129° tritt Sintern ein.

0.1835 g Sbst.: 0.1429 g AgCl.

$C_{13}H_{12}TeCl_2$. Ber. Cl 19.35. Gef. Cl 19.26.

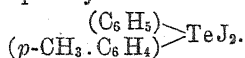
p-Tolyl-phenyl-telluroniumdibromid,

$$\frac{(C_6H_5)}{(p\text{-}CH_3.C_6H_4)} > TeBr_2.$$

Das Dibromid löst sich bereits bei gewöhnlicher Temperatur spielend leicht in Benzol, Toluol, Xylol, Chloroform und in Schwefelkohlenstoff. Das Dibromid ist in Benzin und Petroläther so gut wie unlöslich, es löst sich schwer in Methyl- und Äthylalkohol, in Kohlenstofftetrachlorid löst es sich leicht beim Erwärmen. Zum Umkrystallisieren eignet sich am besten ein Gemisch von Toluol und Benzin. Das Dibromid schmilzt zwischen 175° und 176°, bei 169° tritt leichtes Sintern ein. Das Bromid krystallisiert in Form breiter, flacher Nadeln.

0.1155 g Sbst.: 0.1439 g CO_2, 0.0265 g H_2O.

$C_{13}H_{12}TeBr_2$. Ber. C 34.24, H 2.63.
Gef. » 33.97, » 2.55.

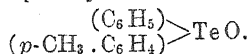
p-Tolyl-phenyl-telluroniumdijodid,

$$\frac{(C_6H_5)}{(p\text{-}CH_3.C_6H_4)} > TeJ_2.$$

3 g Tellurid wurden in Äther gelöst und mit 2.6 g in Äther gelöstem Jod versetzt. Es bildet sich sofort ein braunroter Niederschlag, der bei 195° unter vorhergehendem Sintern schmilzt. Das Jodid ist in Benzol, Toluol und in Xylol bereits bei gewöhnlicher Temperatur löslich, eventuell genügt leichtes Erwärmen, um es sofort zu lösen. Besonders leicht löslich ist das Dijodid in Chloroform und in Schwefelkohlenstoff. Dagegen löst es sich so gut wie gar nicht in Petroläther, Benzin, in Methyl- und Äthylalkohol. In heißem Kohlenstofftetrachlorid löst es sich leicht und krystallisiert beim Erkalten. Das Jodid wurde aus einem Gemisch von Toluol und Benzin umkrystallisiert. Es krystallisiert in Form mikrokrystalliner Säulen von rotbrauner Farbe, bei langsamer Krystallisation erhält man es in Form carminroter Nadeln. Das Jodid schmilzt bei 195° unter Sintern von 192° ab. Die carminrote Modifikation schmilzt bei 204° unter Sintern von 198° ab.

0.1495 g Sbst.: 0.1550 g CO_2, 0.0342 g H_2O.

$C_{13}H_{12}TeJ_2$. Ber. C 28.38, H 2.18.
Gef. » 28.27, » 2.54.

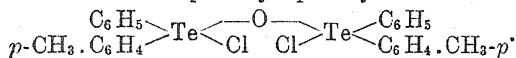
p-Tolyl-phenyl-telluroniumoxyd,

$$\begin{matrix}(C_6H_5)\\(p\text{-}CH_3.C_6H_4)\end{matrix}\!\!>TeO.$$

10 g Dibromid wurden mit 5 g in 100 ccm Wasser gelöstem Natriumhydroxyd übergossen und am Wasserbade unter beständigem Rühren erwärmt und die kleinen Klumpen beständig zerdrückt. Nach einer Stunde läßt man erkalten, saugt den dicken Brei ab, wäscht mit Wasser und trocknet. Das Oxyd löst sich leicht beim Erwärmen in Benzol, Toluol, in Schwefelkohlenstoff, sowie in Methyl- und Äthylalkohol. In Chloroform ist es spielend leicht löslich, in Kohlenstofftetrachlorid löst es sich schwer, in Benzin ist es so gut wie unlöslich. Es wurde aus Toluol umkrystallisirt. Man erhält so das Oxyd in Form einer weißen, körnigen Masse. Das Umkrystallisieren ist jedoch mit großen Verlusten verbunden.

0.1212 g Sbst.: 0.2200 g CO_2, 0.0407 g H_2O.

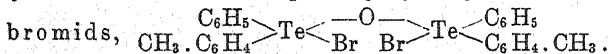
$C_{13}H_{12}TeO$. Ber. C 50.08, H 3.85.
Gef. » 49.50, » 3.73.

Anhydrid des basischen *p*-Tolyl-phenyl-telluroniumchlorids,

$$\begin{matrix}C_6H_5\\p\text{-}CH_3.C_6H_4\end{matrix}\!\!>Te<\!\!\begin{matrix}—O—\\Cl\quad Cl\end{matrix}\!\!>Te<\!\!\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_4.CH_3\text{-}p\end{matrix}\cdot$$

3 g Dichlorid wurden in 300 ccm siedendes Wasser eingetragen und 10 Minuten gekocht und die verdampfende Menge Wasser von Zeit zu Zeit zugesetzt. Der nicht in Lösung gegangene Anteil wurde in 500 ccm Wasser in Lösung gebracht, beide Lösungen vereinigt und auf 450 ccm eingeengt. Schon in der Siedehitze beginnt die Abscheidung des basischen Chlorids; es löst sich in Wasser mit neutraler Reaktion, und nochmals aus Wasser umkrystallisiert schmilzt es zwischen 243° und 244° unter vorhergehendem Sintern von 238° ab. Das Chlorid krystallisiert in mikroskopischen Säulen, die dem monoklinen oder triklinen System angehören.

0.1800, 0.1602 g Sbst.: 0.3030, 0.2710 g CO_2, 0.0550, 0.0504 g H_2O. — 0.1837 g Sbst.: 0.0791 g AgCl.

$C_{13}H_{12}Te<\!\!\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix}$.	Ber.	C 44.83,	H 3.73,	Cl 10.18.
$2\,C_{13}H_{12}Te<\!\!\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix}-H_2O$.	»	» 46.02,	» 3.54,	» 10.45.
	Gef.	» 45.93, 46.13,	» 3.39, 3.49,	» 10.65.

Anhydrid des basischen *p*-Tolyl-phenyl-telluroniumbromids, $\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3.C_6H_4\end{matrix}\!\!>Te<\!\!\begin{matrix}—O—\\Br\quad Br\end{matrix}\!\!>Te<\!\!\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_4.CH_3\end{matrix}$.

1.5 g basisches Chlorid wurden in Wasser gelöst und mit Kaliumbromid versetzt. Der Niederschlag wurde aus 600 cm Waser um-

krystallisiert. Das basische Bromid krystallisiert in Säulen, ähnlich dem entsprechenden Chlorid. Es schmilzt zwischen 259° und 260° unter vorhergehendem Sintern von 256° ab. Dasselbe basische Bromid wird erhalten, wenn man das Dibromid in Wasser löst.

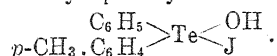
0.1710 g Sbst.: 0.2540 g CO_2, 0.0507 g H_2O. — 0.1765 g Sbst.: 0.0880 g AgBr.

$C_{13}H_{12}Te<^{OH}_{Br}$. Ber. C 39.74, H 3.31, Br 20.38.

$2\,C_{13}H_{12}Te<^{OH}_{Br} - H_2O$. » » 40.67, » 3.12, » 20.86.

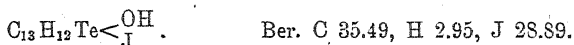
Gef. » 40.51, » 3.29, » 21.22.

Basisches *p*-Tolyl-phenyl-telluroniumjodid,

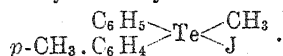
$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ p\text{-}CH_3.C_6H_4 \end{matrix} > Te < \begin{matrix} OH \\ J \end{matrix}.$$

Das Jodid entsteht beim Versetzen einer wäßrigen Lösung des basischen Chlorids mit Kaliumjodid. Das so erhaltene Jodid ist ein gelber, amorpher Körper, der zwischen 200° und 201° unter vorhergehendem Sintern von 198° ab schmilzt. Das Jodid wurde, wie aus den Analysen zu ersehen ist, in Form des Hydrats und nicht des Anhydrids erhalten.

0.1559 g Sbst.: 0.2043 g CO_2, 0.0392 g H_2O. — 0.1678 g Sbst.: 0.0894 g AgJ.

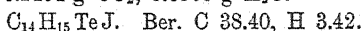
$C_{13}H_{12}Te<^{OH}_{J}$. Ber. C 35.49, H 2.95, J 28.89.

$2\,C_{13}H_{12}Te<^{OH}_{J} - H_2O$. » » 36.23, » 2.78, » 29.50.

Gef. » 35.74, » 2.81, » 28.80.

p-Tolyl-phenyl-methyl-telluroniumjodid,

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ p\text{-}CH_3.C_6H_4 \end{matrix} > Te < \begin{matrix} CH_3 \\ J \end{matrix}.$$

0.7 g Tellurid wurden in 1.5 g Jodmethyl gelöst und stehen gelassen. Das neue Jodid scheidet sich schon nach einigen Stunden in Form einer Krystallkruste ab. Nach vier Tagen versetzt man das Ganze mit absolutem Äther, pulverisiert die Krystallkruste und läßt das Jodid 24 Stunden mit Äther überschichtet stehen. Das Jodid ist in Chloroform spielend leicht löslich, es schmilzt zwischen 73° und 74° unter vorhergehendem Sintern von 70° ab.

0.1734 g Sbst.: 0.2454 g CO_2, 0.0560 g H_2O.

$C_{14}H_{15}TeJ$. Ber. C 38.40, H 3.42.

Gef. » 38.59, » 3.58.

Eine ältere Probe des Jodids gab folgende Zahlen:

0.1640 g Sbst.: 0.2532 g CO_2, 0.0496 g H_2O,

entsprechend 42.11 % Kohlenstoff und 3.38 % Wasserstoff. Das Jodid scheint demnach zu zerfallen.

Quecksilberchlorid-Doppelsalz des *p*-Tolyl-phenyl-tellurids, $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5}{p\text{-}CH_3.C_6H_4}>Te, HgCl_2$.

Dieses Doppelsalz entsteht, wenn man eine ätherische Lösung des Tellurids mit einer wäßrigen Lösung Quecksilberchlorid gut durchschüttelt. Das so erhaltene Doppelsalz stellt ein weißes, amorphes Pulver dar, das, getrocknet und mit Äther digeriert, bei 76° sintert und bei 91° deutlich geschmolzen ist (I). Aus Alkohol scheidet sich das Doppelsalz als gelbes, amorphes Pulver aus, das bei 61° erweicht und allmählich ölig wird (II). Das Chlorid löst sich beim Erwärmen in Eisessig und scheidet sich beim Erkalten amorph aus. Die so erhaltene Substanz sintert gegen 64° und wird allmählich ölig (III).

I. 0.1799 g Sbst.: 0.0926 g AgCl. — 0.1810 g Sbst.: 0.0821 g AgCl. — III. 0.1801 g Sbst.: 0.0872 g AgCl.

$C_{13}H_{12}TeHgCl_2$. Ber. Cl 12.51. Gef. Cl 12.73, 11.22, 11.98.

Quecksilberbromid-Doppelsalz. Entsteht, wenn man molekulare in Alkohol gelöste Mengen Tellurid und Quecksilberbromid vereinigt. Das Doppelsalz scheidet sich beim Erkalten als gelbes, erstarrendes Öl aus, das bei 40° sintert, gegen 54° hat sich ein dickes Öl gebildet.

0.1788 g Sbst.: 0.1045 g AgBr.

$C_{13}H_{12}TeHgBr_2$. Ber. Br 24.40. Gef. Br 24.40.

Quecksilberjodid-Doppelsalz. Wurde analog dem Bromid dargestellt und als gelbes, erstarrendes Öl erhalten. Das Jodid sintert bei 56°, gegen 74° hat sich ein dickes Öl gebildet.

0.1864 g Sbst.: 0.1170 g AgCl.

$C_{13}H_{12}TeHgJ_2$. Ber. J 33.88. Gef. J 33.90.

Brüssel, am 19. Juni 1916.

---

172. M. Henze[1]): Untersuchungen über den Styrax. I. Nachweis von Coniferen-Harzsäuren (Abietin- u. Pimarsäure).

(Eingegangen am 19. Juni 1916.)

Styrax, speziell Styrax liquidus, ist das pathologische Sekret von Liquidambar orientalis M., ein der Platane ähnlicher, zu den Hamamelidaceen gehöriger Baum. Zahlreiche Forscher haben sich immer wieder seiner Untersuchung zugewandt, worüber z. B. die historischen Einleitungen der gleich zu nennenden Publikationen Auf-

[1]) Verfasser und Leiter des Chem.-physiol. Lab. der Zoolog. Station zu Neapel mußte als Deutscher bei Ausbruch des italienischen Krieges Italien verlassen. Freundliche Gewährung eines unentgeltlichen Arbeitsplatzes durch Prof. Tschirch und liebenswürdiges Entgegenkommen Prof. Tambors er-

schluß geben. Von den neueren Arbeiten ist vor allem die gründliche Arbeit v. Millers[1]) zu erwähnen, ferner die Dissertation Körners[2]) und als letzte die von Tschirch und van Itallie[3]). v. Millers Untersuchungen betreffen in erster Linie die Bestandteile der sogenannten flüssigen Anteile des Styrax, worin er einwandsfrei die verschiedenen Zimtsäureester neben Styrol und Äthylvanillin nachwies, zum Teil deren Existenz bestätigte. Als erster nahm er aber auch das Studium des festen Bestandteils des Styrax, das eigentliche Harz, in Angriff, wodurch in der Folge auch die beiden nach ihm genannten Arbeiten veranlaßt wurden.

Die Resultate der Autoren in Bezug auf den Harzkörper weichen nicht unbeträchtlich von einander ab, was schon aus den Elementaranalysen hervorgeht, die bis zu 4 % im C-Gehalt differieren. Miller hat sich nur kurz und orientierend mit dem Harz beschäftigt, und neigt zur Ansicht, es bestehe aus zwei isomeren Alkoholen. Er nennt die amorphen Körper Storesine und befürwortet die Formel $C_{36}H_{58}O_3$. Zum Teil sind sie im Styrax in Form von Zimtsäureestern vorhanden, werden also erst nach der Verseifung frei. — Körner setzte die Untersuchung über die Storesine fort. Er beschreibt ebenfalls zwei Isomere, die jeder Krystallisation trotzten, von den Schmp. 157—165° resp. 138—145°. Er hat sich sehr abgemüht, allein nur zu übereinstimmenden Analysen zu gelangen, ist aber selbst von seinen Resultaten unbefriedigt und nennt sie unfertig. Er hält die Formel $C_{30}H_{48}O_3 + {}^1/_2 H_2O$, für die den analytischen Resultaten am meisten entsprechende, hauptsächlich auf Grund eines Anhydrids, das durch zweitägige Einwirkung von HBr auf die Storesine entstehen soll, und welches krystallisierte. Ein Derivat, welches allein einen Beweis für die Alkoholnatur seines Storesins bringen würde (seine Äther ließen sich ebensogut als Ester deuten), ist der durch Essigsäureanhydrid im Einschlußrohre erhaltene Körper. Er entsteht aber nicht nur in sehr schlechter Ausbeute, sondern schmilzt erstaunlich hoch (230°) und noch mehr, er verliert schon beim Trocknen (100°) Essigsäure, und die Analysen wollen nicht stimmen.

Tschirch und van Itallie haben dann anscheinend die Frage endgültig gelöst. Ihrer Überzeugung nach besteht das Harz aus

möglichten es ihm, vorstehende Untersuchung auszuführen. Beiden Herren sei auch bei dieser Gelegenheit der beste Dank ausgesprochen. — Besonders danken möchte Verfasser auch Dr. Tunmann, der stets in freundlicher Weise sich bemühte, alle Bitten zu erfüllen.

[1]) W. v. Miller, A. **188**, 184 u. **189**, 338.

[2]) H. Körner, Über Storesin usw., Dissertation, Freiburg i. B., 1880.

[3]) A. Tschirch und van Itallie, Ar. **239**, 506 u. 533.

einem einzigen, an Zimtsäure gebundenen Storesinol vom Schmp. 156—161° von der Formel $C_{16}H_{26}O_2$. Es ist mir nicht gelungen, aus ihrer Arbeit zu ersehen, worauf diese Überzeugung basiert. Besonderer Wert wird darauf gelegt, daß das Storesinol für isomer mit dem Benzoresinol erklärt wird, welches nach Tschirch und Lüdy[1]) im Benzoeharz vorkommt. Dieses schmilzt bei 274° und fängt schon 100° tiefer an, weich zu werden. In den Elementaranalysen des Storesinols und Benzoresinols zeigt sich allerdings eine sehr gute Übereinstimmung. Dasselbe gilt von dem aus Liquidambar Styraciflua L. bereiteten Storesinol der gleichen Autoren. Tschirch[2]) sagt, »daß die Zusammensetzung des Storesins weder von v. Miller, noch von Körner erkannt wurde, lag daran, daß damals noch nicht die schwierige Verseifbarkeit der Harzester bekannt war.« Mir gelang es, die verseifbaren Anteile des Harzes mit ca. 10-proz. alkoholischer Kalilauge leicht in 3—4 Stdn. auf dem Wasserbade zu verseifen, so daß es unnötig ist, wie Tschirch und van Itallie angeben, 100 Stunden mit Kalilauge zu kochen. Die Bildung sekundärer Produkte dürfte dadurch wesentlich begünstigt werden.

Die Untersuchung des Styraxharzes hat mich selbst bisher zu folgenden Resultaten geführt: Das sogenannte eine Storesin läßt sich in mindestens 5, wenn nicht 6 verschiedene Körper zerlegen. Der größte Teil des Harzes besteht aus isomeren, ausgesprochenen Säuren der Formel $C_{20}H_{30}O_2$. Dieselben sind identisch mit Pimarsäure resp. Abietinsäure und als solche frei im Styrax enthalten. Der übrige Teil besteht, soweit ich bisher zu beurteilen vermag, aus einem Gemisch von 3 oder 4 Substanzen, unter denen ein Keton, sowie ein leicht veresterbarer Alkohol vorherrschen.

In vorliegender Mitteilung wird vorläufig über die beiden Coniferen-Harzsäuren berichtet, weil dieser unerwartete Befund auch pflanzenphysiologisch von Interesse sein dürfte.

Bisher wurden diese Säuren als ausschließlich charakteristisch für die Coniferen-Harze betrachtet und nur bei Coniferen gefunden. Jetzt zeigt sich, daß auch Laubbäume diese Säure produzieren. Mir scheint, die Möglichkeit einer Erklärung liegt näher, als es auf den ersten Augenblick scheint: Alle Coniferen-Harze sind sogenannte pathologische Harze, d. h. sie treten erst nach tiefgreifenden künstlichen Verletzungen des Baumes aus.

---

[1]) A. Tschirch und Lüdy, Ar. **231**, 63.

[2]) A. Tschirch, die Harze und die Harzbehälter, Leipzig 1906.

Sehr interessant ist in diesem Zusammenhange, daß im sogenannten Überwallungsharz gewisser Coniferen, worunter man das Harz versteht, welches spontan aus dem Stamm ausfließt, mit anderen Worten also ein

Dasselbe gilt für Styrax, denn normalerweise ist bei Liquidambar nichts von Harzfluß zu beobachten. Soweit nun Terpentine und Styrax sonst, d. h. hinsichtlich anderer chemischer Bestandteile differieren mögen, in einer Beziehung sind sie identisch, nämlich hinsichtlich ihrer Genese. Sie sind beide pathologischen Ursprungs. Es erhebt sich daher die Frage, ob diese charakteristischen Säuren, die zweifellos pathologisch bedingte Umwandlungsprodukte sind, nicht aus derselben oder einer der andern nahestehenden Grundsubstanz entstehen; vor allem aber, ob dieselben nicht überhaupt eine viel allgemeinere Verbreitung haben, als bisher angenommen wurde. Ich habe die Absicht, andere pathologische Harze von Laubbäumen in dieser Hinsicht zu prüfen.

Isolierung von Pimar- und Abietinsäure aus Styrax.

Fußend auf der Angabe, Styraxharz sei nichts anderes als ein Zimtsäure-storesinester, verseifte auch ich anfangs das Harz direkt, und suchte nach Abscheidung der Zimtsäure einen Harzalkohol zu isolieren. Nachdem sich aber bald zeigte, daß das angeblich einheitliche Storesin ein kompliziertes Gemenge von Substanzen war, und eine sofortige Verseifung die Trennung nur komplizierte, mußte ein anderer Weg gefunden werden. Nach verschiedenen Irrfahrten führte folgendes einfache Verfahren glatt zum Ziele:

Der Styrax wird in ca. 70—80-prozentigem Alkohol auf dem Wasserbade gelöst und über Nacht in die Kälte gestellt. Es scheidet sich dann am Boden des Gefäßes ein dunkles Öl ab. Man nehme nicht zu wenig Alkohol. Das abgetrennte, schwere Öl besteht sehr wahrscheinlich zum größten Teile aus Styracin, wenigstens ließen sich bei der Verseifung einer Probe Zimtsäure und deren Alkohol isolieren.

Die klare, dunkelgelbe alkoholische Lösung wird nunmehr mit einer alkoholischen, neutralen Bleiacetatlösung gefällt. Der starke Niederschlag löst sich beim Erwärmen in der Fällungsflüssigkeit nahezu wieder vollkommen auf, und scheidet sich beim Erkalten krystallinisch ab. Diese Löslichkeit des Niederschlags wird nur durch die mit im Storax anwesenden Ester und Terpene bedingt. In reinem Alkohol ist der Bleiniederschlag praktisch unlöslich. Man kann auch

---

physiologisches Sekret ist, chemisch ganz anders zusammengesetzt ist. Schon Wiesner hatte dies 1869 erkannt. Bambergers (M. 12, 441; 15, 505, 18, 481) schöne Untersuchungen haben wir die exakte chemische Beweisführung zu verdanken. Ich erinnere an die Isolierung von Kaffeesäure, Ferulasäure, *p*-Cumarsäure, Pinoresinol.

die ursprüngliche Lösung heiß fällen und bekommt so beim Erkalten sofort einen krystallinischen, besser filtrierenden Niederschlag. Dann wird abgesaugt, mit Alkohol nachgewaschen, nochmals in heißem Alkohol zerteilt und wieder abgesaugt. Diesen ersten Bleiniederschlag kann man eventuell nochmals umfällen und sodann zersetzen. Am sichersten gelangt man jedoch zu schnell krystallisierenden Produkten, wenn man den Bleiniederschlag zunächst gut trocknet, was der Vorsicht halber im Exsiccator geschah. Dann löst sich derselbe fast völlig in Chloroform und kann daraus, noch besser aus einem Gemisch von Chloroform und Essigester umkrystallisiert werden. Das so gereinigte Bleisalz wird hierauf in Eisessig unter etwas Alkoholzusatz gelöst und unter starkem Rühren langsam in viel Wasser gegossen. Es scheidet sich ein flockiger, rein weißer Körper ab. Beim Erwärmen ballt er sich zusammen, steigt an die Oberfläche und schmilzt zu einer farblosen Masse zusammen, die beim Erkalten ganz hart und spröde wird. Der Körper wird nochmals in Alkohol gelöst und einige Tropfen Salzsäure zugesetzt, da sich fast stets noch kleine Mengen Bleichlorid abscheiden. Davon wird filtriert und wieder in Wasser gegossen. Die ersten Krystallisationen wurden aus einem Gemisch von Eisessig mit Aceton oder Methylalkohol erhalten, und zwar in derben, an den Gefäßwandungen haftenden Krusten. Es besteht starke Neigung zur Bildung übersättigter Lösungen und öliger Abscheidung, weshalb man die Krystallisation am besten durch Impfen anregt. Zur weiteren Reinigung wendet man verdünnten Methylalkohol an. Man erhält so glasglänzende, oft zu Drusen vereinigte Krystalle, die den Eindruck völliger Einheitlichkeit machen. Ihr Schmelzpunkt lag zwischen 140—150°.

In der Annahme, ein Resinol unter den Händen zu haben, wurde auf verschiedenste Weise versucht, Ester desselben darzustellen (die früheren Autoren widersprechen sich in Bezug auf deren Existenz). Alle diese Versuche mißlangen, zeitigten aber ein anderes Resultat. Es gelang nämlich, aus der Reaktionsflüssigkeit einen viel höher schmelzenden Körper zu isolieren, der bedeutend schwerer in Alkohol und Essigester löslich ist. Es konnte kein Ester sein, da er sich sogar in 1 proz. Soda löste, und zwar unter Aufschäumen und Bildung eines sehr schwer löslichen, schön krystallisierten Natriumsalzes. Angeregt durch diese Beobachtung, gelang es hierauf auch aus den ursprünglich bei 140—150° schmelzenden, für einheitlich angesehenen Krystallen diesen hochschmelzenden Bestandteil zu isolieren. Er ist jedoch nur in verhältnismäßig geringer Menge darin enthalten. Zuletzt wurde er über das schwer lösliche Natriumsalz gereinigt und aus schwach verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert. Er nahm dann

den scharfen und konstanten Schmp. 210—211° an. Er bildet kleine rektanguläre Plättchen oder Säulchen. Er zersetzt, wie schon erwähnt, Carbonate unter CO_2-Entwicklung, und läßt sich scharf in alkoholischer Lösung (Indicator Phenolphthalein) titrieren. Weitere Beweise für seine Säurenatur ergaben sich aus den Beobachtungen bei der Destillation (siehe unten). Das schon erwähnte Natriumsalz krystallisiert in Form perlmutterglänzender Plättchen. Das Ammoniumsalz bildet schwer lösliche, seidenglänzende, dünne Nädelchen. Das Silbersalz (durch doppelte Umsetzung in wäßrigem Alkohol erhalten) ist unlöslich in Wasser und Alkohol. Es ist beständig und kann bei 100° getrocknet werden.

Die Säure ist optisch-aktiv und zwar rechtsdrehend. Genaue Angaben muß ich auf später verschieben. Mit konzentrierter Schwefelsäure erhält man die für Coniferen-Harzsäuren charakteristische Rotfärbung.

Bei der Verbrennung gaben: 0.0866 g Sbst.: 0.2516 g CO_2, 0.0774 g H_2O.

$C_{20}H_{30}O_2$. Ber. C 79.47, H 9.93.
Gef. » 79.24, » 9.93.

Bei Analyse des Silbersalzes lieferten: 0.1402 g Sbst.: 0.3700 g Ag.

$C_{20}H_{29}O_2Ag$. Ber. Ag 26.39. Gef. 26.39.

Bei der Titration verbrauchten: 0.3370 g Sbst.: 10.7 ccm $^n/_{10}$-NaOH.

$C_{20}H_{30}O_2$. Ber. Na 7.6. Gef. Na 7.3.

Diese chemischen und analytischen Resultate lassen keinen Zweifel, daß die bei 210° schmelzende Säure *d*-Pimarsäure ist, deren genaue Kenntnis wir in erster Linie den Arbeiten Vesterbergs[1]) verdanken. Seine Angaben stehen damit völlig im Einklang. Weitere Beweise ergeben sich aus dem Verhalten der Säure bei der Destillation, worüber weiter unten berichtet wird.

Der zweite Körper, der die Hauptmenge des ursprünglichen Säuregemisches ausmacht, krystallisiert ebenfalls sehr schön aus verdünntem Methylalkohol und zwar meist in dreieckigen Plättchen, die aus verdünnten Lösungen ausgeschieden sich zu Rosetten vereinigen; mitunter erhält man auch derbe spießige Krystallaggregate. In allen Lösungsmitteln ist er bedeutend leichter löslich. Der Schmelzpunkt ist nicht so scharf wie der der Pimarsäure. Nach sorgfältigem Umkrystallisieren wurde er endgültig zu 158—165° bestimmt.

Die Säure ist ebenfalls optisch-aktiv, jedoch linksdrehend. Eine vorläufige, nur orientierende Bestimmung ergab: $\alpha_D = -39°36'$.

---

[1]) Vesterberg, B. **18**, 3331 [1885]; **19**, 2167 [1886]; **20**, 3248 [1887]; **38**, 4125 [1905]; **40**, 120 [1907].

In konzentrierter Schwefelsäure zeigt auch diese Säure eine schöne Rotfärbung.

Die Elementaranalyse ergab: 0.1212 g Sbst.: 0.3526 g CO_2, 0.1056 g H_2O.

$C_{20}H_{30}O_2$. Ber. C 79.47, H 9.93.

Gef. » 79.34, » 9.77.

Die Säure ist also isomer mit Pimarsäure, wie auch aus der Analyse der Salze hervorgeht.

Bei der Titration verbrauchten: 0.2902 g Sbst.: 9.62 ccm $^n/_{10}$-NaOH.

$C_{20}H_{30}O_2$. Ber. Na 7.6. Gef. Na 7.63.

Das Silbersalz, welches sich bei längerem Trocknen bei 100° gelblich färbt und besser nur im Vakuum getrocknet wird, und im übrigen wie das der Pimarsäure dargestellt wurde, ergab bei der Analyse:

0.1694 g Sbst.: 0.0443 g Ag.

$C_{20}H_{29}O_2Ag$. Ber. Ag 26.39. Gef. Ag 26.19.

Das Natriumsalz scheidet sich als weiße Masse aus einer Sodalösung ab, die aber nicht krystallinisch ist. Es löst sich leicht im Wasser, wird aber sehr leicht ausgesalzen. Versetzt man dagegen eine alkoholische Lösung der Säure mit alkoholischer Natronlauge bis zur Neutralisation, so erhält man beim Einmengen das Natriumsalz[1]) in Krystallen. Kocht man die Säure mit einer wäßrigen Aufschwemmung von Lithiumcarbonat und filtriert, so scheidet sich bei langsamem Einmengen das Lithiumsalz in schönen Krystallen ab. In Alkohol ist es unlöslich.

Das Ammoniumsalz bildet eine durchsichtige Gallerte ohne Tendenz zur Krystallisation. Dieses gelatinöse Ammoniumsalz wird als besonderes Charakteristikum, zum Unterschied gegen Pimarsäure für die Abietinsäure angegeben (Vesterberg)[2]).

Die Angaben in der Literatur über den Schmelzpunkt der Abietinsäure variieren ziemlich, namentlich in den älteren Arbeiten. Darstellung und Temperatur sollen dabei eine Rolle spielen, mehr aber wird es auf den Reinheitsgrad ankommen, der nach Ansicht Fahrions durch Autooxydationen leicht beeinflußt wird. Mach[3]) gab den Schmp. zu 159—164° an, beobachtete aber bereits bei 148° beginnendes Sintern. Easterfield und Bagley[4]), die die Abietinsäure durch Vakuumdestillation aus Kolophonium darstellten, geben 160—165° an. Auf demselben Wege dargestellt und fraktioniert, erhält Lewy[1]) die Säure nach dem Umkrystallisieren vom Schmp. 165°; bei weiterem Umkrystallisieren soll sich der Schmelzpunkt bis auf 185°

[1]) P. Lewy, Z. Ang. 18, 1740. [2]) Vesterberg, B. 38, 4125 [1905].
[3]) Mach, M. 14, 186; 15, 627.
[4]) H. Easterfield u. Bagley, Soc. 85, 1238.

erhöhen, bei 178° jedoch bereits Sintern eintreten. — Der Schmelzpunkt der von mir isolierten Säure lag zwischen 158—165°, höher konnte ich ihn nicht bekommen.

Vesterberg hat im Coniferenharz auch die Existenz einer *l*-Pimarsäure nachgewiesen. Um ganz sicher zu sein, daß die vorliegende Säure zur Abietinsäure-Reihe gehörte, mußte noch das Vorhandensein zweier Doppelbindungen nachgewiesen werden. Dadurch unterscheidet sich die Abietinsäure von der Pimarsäure, die nur eine Doppelbindung enthält. — Um dies zu entscheiden, wurde versucht, Bromwasserstoffsäure anzulagern und zu diesem Zwecke eine Eisessiglösung der Säure mit einem Überschuß von mit HBr gesättigtem Eisessig versetzt. Nach eintägigem Stehen war die Flüssigkeit durchsetzt mit Nadeln der Dihydrobrom-abietinsäure, die bedeutend schwerer löslich ist als die Abietinsäure. Der Schmelzpunkt wurde zu 188—190° (unter Zersetzung) bestimmt. P. Lewy[1]), der die Verbindung schon beschrieben hat, gibt den Schmelzpunkt zu 170—175° an. (Er hatte die Säure nicht umkrystallisiert.)

Bei der Analyse lieferten:

0.1182 g Sbst.: 0.0918 g AgBr, 0.039 g Br.

$C_{20}H_{32}O_2Br_2$. Ber. Br 3.44. Gef. Br 3.30.

Verhalten der Abietin- und Pimarsäure beim Erhitzen und bei der Vakuumdestillation.

Noch ehe die wahre Natur der isolierten Säuren bekannt war, dieselben vielmehr für Storesinole angesehen wurden, wurde ihr Verhalten beim Erhitzen geprüft. (Tschirch und van Italie[2]) geben an, bei der trocknen Destillation Benzol, Toluol, Phenol, Kresol und Phenyl-acetylen erhalten zu haben.) Die Resultate sollen Erwähnung finden, da sie zur weiteren Sicherstellung der Identität der beiden Säuren mit den Coniferen-Harzsäuren beitragen.

Wurde die Verbindung vom Schmp. 158—165° langsam im Ölbad erhitzt, so fand bei ca. 260° eine deutliche Gasentwicklung statt; außerdem wurde bei der Prüfung mit Lackmuspapier die Entwicklung saurer Dämpfe konstatiert, die sich an kälteren Stellen wieder kondensierten. Der Versuch wurde in etwas größerem Maßstabe wiederholt und dabei Barytwasser vorgelegt, und gleichzeitig ein CO_2-freier Luftstrom durch den Apparat geleitet. In der Barytvorlage trat, sobald die Temperatur von 260° erreicht war, starke Trübung und Abscheidung von $BaCO_3$ ein. Wurde das Barytwasser an-

[1]) P. Lewy, Z. a. Ch. 81, 145.

[2]) Tschirch und van Italie, Ar. 239, 506 u. 533.

gesäuert, so erfolgte Lösung unter Kohlensäure-Entwicklung, zugleich aber war ein deutlicher Geruch nach freien Fettsäuren wahrzunehmen. Bei der Destillation mit Schwefelsäure ging ein stark sauer reagierendes, intensiv nach Buttersäure riechendes Destillat über. Reaktion auf Essigsäure war negativ. Das Material reichte nicht hin, um die Säure analytisch zu charakterisieren, doch schien das Verhalten des Calciumsalzes nicht für Normalbuttersäure zu sprechen. Sehr wahrscheinlich liegt Isobuttersäure vor.

Die Säure erleidet also beim trocknen Erhitzen erstens CO_2-Abspaltung. Diese Beobachtung deckt sich mit der von Easterfield und Bagley[1]), als auch mit der von P. Lewy[2]), nach der bei Destillation von Abietinsäure, selbst im Vakuum teilweise CO_2 auftritt. Die Bildung von Buttersäure wird nicht erwähnt. Sie steht aber sehr wahrscheinlich mit einer andern Angabe von Lewy[3]) in Beziehung. Lewy konnte nämlich bei der Oxydation von Abietinsäure mit Permanganat Isobuttersäure isolieren, worauf der Nachweis des Vorhandenseins einer Isopropylgruppe im Abietinsäure-Molekül basiert. Die obige Beobachtung ist nicht nur eine Stütze dieser Ansicht, sondern die Abspaltung der Buttersäure als solche, ohne Oxydation, erlaubt noch einen erweiterten Schluß auf die Konstitution der Abietinsäure.

2. Destillation im Vakuum.

Es wurde hierzu das ursprüngliche Säuregemisch vom Schmp. 140—150° benutzt. Es wurde bei 15—20 mm Druck destilliert, bis sich Zersetzung bemerkbar machte. Es destillierte langsam ein nach Kolophonium riechendes, dickflüssiges Produkt über. Dieses wurde in der Vorlage selbst mit Wasser ausgekocht. Das Wasser, welches deutlich sauer reagierte, wurde mit reinem Äther ausgeschüttelt, der beim Verdunsten eine stark saure, nach Buttersäure riechende Substanz hinterließ.

Das mit Wasser ausgezogene Destillationsprodukt wurde nun mit verdünnter Natronlauge behandelt. Es löste sich darin anscheinend vollständig auf, beim Erwärmen trat jedoch eine Trübung auf. Die alkalische Flüssigkeit wurde deshalb mehrfach mit Äther ausgeschüttelt. Nach Abdestillieren des Äthers verblieb ein farbloses, dickes Öl, das sich vollständig indifferent gegen Säuren und Alkalien verhielt, und den Eindruck eines Kohlenwasserstoffs machte. Es gibt schon in Spuren mit konzentrierter H_2SO_4 eine äußerst intensive Rotfärbung. Zur Krystallisation ließ es sich nicht bringen.

[1]) H. Easterfield und Bagley, Soc. 85, 1238.
[2]) P. Lewy, Z. Ang. 18, 1740. [3]) P. Lewy, B. 42, 4306 [1909].

Zur fraktionierten Destillation reichte leider die Menge nicht aus. Jetzt, nachdem die wahre Natur der Säure erkannt ist, glaube ich zu der Vermutung berechtigt zu sein, daß es sich um Abietin, $C_{19}H_{30}$, handelt. welches sich aus Abietinsäure bei langsamer Destillation und auch teilweise bei der Vakuumdestillation bildet, gemäß der Formel $C_{20}H_{30}O_2 = C_{19}H_{30} + CO_2$, wie Easterfield und Bagley und später Lewy[1]) nachgewiesen haben.

Die vom Äther abgelassene Natronlauge läßt beim Ansäuern einen weißen flockigen Körper ausfallen, der beim Umkrystallisieren bei 210° schmolz und hierdurch, sowie durch die Bildung des charakteristischen, schwerlöslichen Natriumsalzes als Pimarsäure anzusprechen ist. Die Pimarsäure war also unverändert im Vakuum übergegangen. Auch dies deckt sich mit der Angabe Vesterbergs[2]), der zufolge Pimarsäure unverändert im Vakuum destilliert. — Abietinsäure konnte nicht isoliert werden, dagegen fand sich bei der Aufarbeitung des im Destillationskolben verbliebenen Rückstands noch Abietinsäure neben Buttersäure und sehr wahrscheinlich Abietin.

3. Verhalten der Pimarsäure beim Erhitzen.

Eine Probe der Pimarsäure (Schmp. 210°) wurde im Reagensglas im Ölbade erhitzt. Über 200° war auch hier eine CO_2-Entwicklung zu beobachten, und ebenso ließ sich ein sauer reagierender, nach Fettsäure riechender Beschlag an den Wandungen des Glases konstatieren. Die Pimarsäure scheint sich also beim trocknen Erhitzen der Abietinsäure analog zu verhalten. In der Literatur finden sich darüber keine Angaben.

Die weitere Untersuchung des Storaxharzes ist noch nicht abgeschlossen. Das Filtrat von der ursprünglichen Bleifällung wurde von Blei befreit, nachdem vorher etwa die Hälfte des Alkohols abdestilliert worden war. Beim Eingießen in heißes Wasser erhält man eine Harzabscheidung, die beim Erwärmen der Fällungsflüssigkeit zusammenschmilzt. Im Wasser krystallisiert beim Erkalten Zimtsäure aus. Das Harz wird in Kalilauge von 10% gegeben, wobei sich bereits ein Teil löst, dann Alkohol zugesetzt und ca. 3—4 Stunden im Wasserbad erhitzt; zuletzt ohne Kühler, um den Alkohol abzutreiben. Beim Erkalten setzt sich am Boden ein dickes, öliges Produkt ab, welches auch bei einem erneuten Verseifungs-

---

[1]) P. Lewy, B. 39, 3043 [1906]. [2]) Vesterberg, B. 40, 120 [1907].

versuch sich nicht mehr ändert. Es handelt sich zum Teil um ätherische Öle, die schwer mit Wasserdampf flüchtig sind, und einen ausgesprochenen, an Menthol oder Thymol erinnernden Geruch besitzen. Sie sind noch nicht weiter untersucht worden. Die Natronlaugenlösung wurde zweimal mit Äther ausgeschüttelt, um die bei der Verseifung abgespaltenen Alkohole zu entfernen, auch durch Wasserdampf-Destillation kann man das schnell erreichen. Es handelt sich um Äthyl-, Phenylpropyl- und Zimtalkohol. Die Natronlauge wird dann stark mit Wasser verdünnt und erhitzt. Säuert man nun unter gutem Umrühren an, so fällt einmal Zimtsäure aus, die beim Erkalten massenhaft auskrystallisiert, zugleich aber steigt obenauf ein zähes, braungelbes Harz. Dieses Harz besteht aus einem Gemisch von 3 oder 4 Substanzen, deren Trennung ebenfalls gelungen ist. Die ungefähren Schmelzpunkte dieser Körper liegen:

1. bei ca. 80° (kleine Mengen),
2. » » 110° als Keton nicht zu verestern, bildet er ein bei ca. 240° schmelzendes Semicarbazon,
3. » » 168° gibt leicht Acetyl- und Benzoylester,
4. hochschmelzend, resenartig.

Über diese Verbindungen soll in einer folgenden Abhandlung berichtet werden.

---

173. Alfred Schaarschmidt: Über Benzoylen-anthranil und Bisanthranile, sowie Anthrachinon-azide.

(Experimentell bearb. mit Andree Constandachi und Max Thiele.)

[Technisch-chemisches Institut der Kgl. Techn. Hochschule zu Berlin.]

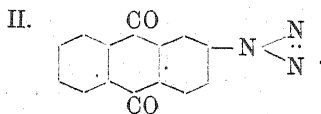
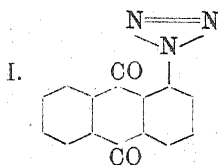
[Vorläufige Mitteilung.]

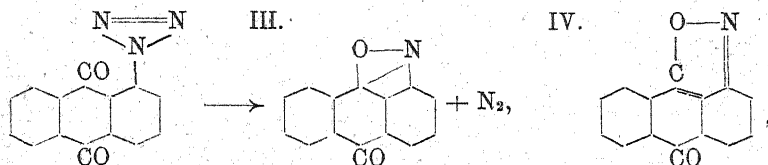
(Eingegangen am 20. Juni 1916.)

Versetzt man eine wäßrige Lösung eines Diazoniumsalzes der Anthrachinonreihe mit einer wäßrigen Lösung von Natriumazid, so tritt alsbald unter Entwicklung von Stickstoff die Bildung eines voluminösen Niederschlages ein, der als das entsprechende Anthrachinon-azid anzusprechen ist. Aus Anthrachinon-1-diazoniumsalz erhält man ein ganz schwach gelb gefärbtes Azid, während die entsprechende 2-Verbindung ungefärbt ist (vergl. Formeln I und II).

Diese beiden isomeren Azide nun sind recht unbeständige Verbindungen. Am Licht bräunen sie sich rasch. Wesentliche Unter-

schiede im Verhalten zeigen sie, wenn man ihre wäßrige Suspension zum Sieden erhitzt.

I. [Strukturformel: Anthrachinon-1-azid] II. [Strukturformel: Anthrachinon-2-azid]

Während hierbei das 2-Isomere unverändert bleibt, spaltet das Anthrachinon-1-azid (vergl. Formel I) Stickstoff ab und geht in einen intensiv gelben Körper über, der im Gegensatz zum Azid jetzt sehr beständig ist und sich aus organischen Lösungsmitteln leicht und in sehr schön krystallisierter Form rein erhalten läßt. Die Zersetzung dieses Anthrachinon-1-azides geht bereits bei gewöhnlicher Temperatur vor sich, so daß es besonderer Vorsicht bedarf, ein analysenreines Produkt zu isolieren. Nach der Analyse und dem sonstigen Verhalten des Endproduktes zu schließen, hat man es hier mit einem Anthranilo-Derivat des Anthrachinons zu tun, und die Reaktion verläuft demnach wie folgt:

[Strukturformel] ⟶ III. [Strukturformel] $+ N_2$, IV. [Strukturformel].

Im Gegensatz zum 1-Anthrachinon-azid findet beim 2-Isomeren der Formel II keine Abspaltung von Stickstoff statt. Das Produkt ist beim Kochen mit Wasser beständig.

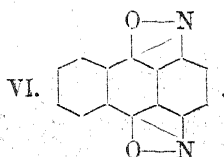
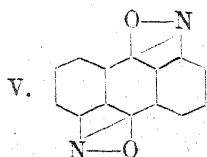
Beide Reaktionen, sowohl die Azidbildung als auch die innere Ringbildung beim Anthrachinon-1-azid verlaufen äußerst glatt und ohne jede Bildung von Nebenprodukten. Die Abspaltung der zwei Atome Stickstoff hat quantitativ verfolgt werden können, und es wurden mit der Theorie gut übereinstimmende Werte erhalten. Da die Darstellung der Diazoniumsalze der Anthrachinonreihe sehr leicht durchführbar ist, so gestaltet sich die Darstellung größerer Mengen dieser neuen Körper äußerst einfach.

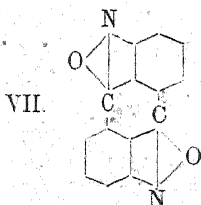
Diesem Anthranil kann man entweder die Formel III oder IV geben. Für die erstere Formulierung spricht die gelbe Farbe, es ist nämlich zu erwarten, daß eine Verbindung der Formel IV mit *ortho*-chinoider Gruppierung intensive Farbe besitzt.

Die neuen Körper können auch als Derivate des gefärbten Hydroxylamino-anthrachinons aufgefaßt werden und zwar als Anhydride desselben. Die Farbe verschwindet also hier mit dem Übergang in

das Anhydrid, d. h. der Chinoncharakter des Anthrachinons ist in der neuen Verbindung verloren gegangen. Dies kommt durch die beträchtliche Aufhellung zum Ausdruck, die beim Übergang des roten Amino-1-anthrachinons in das gelbe Anthranil stattfindet. Der Körper ist nach Formel III ein in 3- und 4-Stellung benzoyleniertes Anthranil. Wir bezeichnen ihn daher als 3.4-Benzoylen-anthranil.

Ebenso glatt wie beim 1-Aminoanthrachinon verläuft die Reaktion bei den in Betracht kommenden Diamino-anthrachinonen. Man erhält aus dem 1.5-Anthrachinon-bis-diazoniumsalz in wäßriger Lösung beim Versetzen mit einer Lösung von 2 Molekülen Natriumazid unter Stickstoffentwicklung einen gelben Niederschlag von 1.5-Anthrachinondiazid. Dieser letztere wandelt sich beim Kochen der Suspension unter Abspaltung von Stickstoff in das braungefärbte 1.5-Dianthranilderivat um (Formel V). In entsprechender Weise erhält man aus dem 1.4-Diaminoanthrachinon das rote Diazidoanthrachinon und daraus durch Verkochen mit Wasser das gleichfalls rot gefärbte 1.4-Dianthranilderivat (Formel VI).

V. (O—N above, N—O below)   VI. (O—N above, O—N below).

Beide Körper sind Bisanthranile. Das letztere von der Formel VI enthält die beiden Anthranilringe am gleichen Phenylrest gebunden, es ist ein 3.3'-Phenylenderivat des noch unbekannten Grundkörpers; wir möchten dem Körper den Namen Isobisanthranil geben. Das Bisanthranil selbst ist das aus dem 1.5-Anthrachinondiazid erhältliche Produkt der Formel V; diese Ableitung wird noch augenfälliger, wenn man die Formel wie folgt schreibt:

VII. (N, O, C, C, O, N).

Alle diese Anthranilabkömmlinge, sowohl die mit einem als auch die mit zwei Anthranilringen sind bedeutend heller gefärbt als die entsprechenden Aminoanthrachinone. Die stärste Aufhellung erleidet das 1.4-Diamino-anthrachinon bei der Umwandlung in Isobisanthranil. 1-Amino-anthrachinon und 1.5-Diamino-anthra-

chinon sind rot bezw. braunrot gefärbt und die entsprechenden Anthranile gelb bezw. braun, währenddem das violettblaue 1.4-Diamino-anthrachinon ein rot gefärbtes Dianthraniloderivat liefert.

Die neuen Anthranile bilden mit konzentrierter Schwefelsäure gelbe Lösungen, und zwar löst sich das 3.4-Benzoylen-anthranil ohne Fluorescenz, während die Bisanthranile, das 3.3'-Bisanthranil sowohl als auch das Derivat der Formel VI, sehr stark gelbgrün fluorescierende Lösungen bilden.

Allen diesen Anthranilen gemeinsam ist eine große Krystallisationsfähigkeit. Ihrer Zusammensetzung nach sind sie isomer mit den von Freund und Achenbach dargestellten Anthrachinon-isoxazolen[1]). Sie stellen die einfachsten stickstoffhaltigen Anthrachinonabkömmlinge vor, in denen die Elemente des Anthrachinons als solche noch vorhanden sind. Beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure auf höhere Temperatur werden sie zersetzt unter Bildung von Oxy-amino-anthrachinonen. Dieselbe Zersetzung und zwar unter Stickstoffentwicklung erleiden die Azidoanthrachinone schon bei niederen Temperaturen in konzentrierter Schwefelsäure.

Ferner ist es uns auch gelungen, die Anthranil- und Azidoderivate aus den Perbromiden der Anthrachinon-diazoniumsalze mit Ammoniak darzustellen. Über diese Versuche soll später berichtet werden.

Experimentelles.

(Bearbeitet mit Andree Constandachi und Max Thiele.)

I. 1-Azido-anthrachinon und 3.4-Benzoylen-anthranil. (Formel III)

55 g technisches 1-Amino-anthrachinon werden in üblicher Weise in konzentrierter Schwefelsäure mit feinst gepulvertem, trocknem Natriumnitrit diazotiert. Nach Aufgießen der Reaktionsmasse auf Eis wird das abgeschiedene saure Anthrachinon-1-diazoniumsulfat abgesaugt und einmal mit Eiswasser gewaschen. Nach Lösen in der reichenden Menge Wasser (ca. 2 l) wird durch ein Faltenfilter filtriert und zum Filtrate unter Rühren eine wäßrige Lösung von 17 g Natriumazid (1 Mol.) gegeben. Es entsteht sofort unter starker Stickstoffentwicklung ein schwach gelblich gefärbter Niederschlag von Anthrachinon-1-azid. Zur Überführung des letzteren in das Anthranil wird nunmehr die Suspension ca. 1/4 Stunde zum Sieden erhitzt. Dabei findet unter Gelbfärbung nochmals Stickstoffabspaltung statt. Der gelbe Niederschlag wird abgesaugt, mit heißem Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhält 45 g eines gelben Pulvers von 3.4-Ben-

[1]) B. 43, 3251 [1910].

zoylen-anthranil, welches bereits sehr rein ist. Durch Krystallisieren aus Eisessig, in dem sich der Körper in der Siedehitze etwa im Verhältnis von 1 : 40 löst, werden schöne gelbe Nadeln erhalten, deren Schmelzpunkt noch über 300° liegt. Auch aus anderen Lösungsmitteln krystallisiert der Körper sehr schön. Die konzentrierte schwefelsaure Lösung ist gelb und zeigt keine Fluorescenz.

Man kann auch die Diazotierungslösung in soviel Eis und Wasser gießen, daß die Diazoniumverbindung völlig in Lösung geht, und direkt das Filtrat dieser Lösung mit der Natriumazidlösung versetzen. Beim Erhitzen der erhaltenen Emulsion erhält man auch hierbei, und zwar in praktisch quantitativer Ausbeute das Anthranilderivat.

0.1805 g Sbst.: 0.5026 g CO_2, 0.0564 g H_2O. — 0.1561 g Sbst.: 8.6 ccm N (24°, 751 mm).

$C_{14}H_7O_2N$. Ber. C 76.01, H 3.19, N 6.35.
Gef. » 75.94, » 3.50, » 6.14.

Wir haben durch geeignete Versuche die Abspaltung der beiden Atome Stickstoff bei der Bildung des 3.4-Benzoylen-anthranils volumetrisch verfolgt und mit der Theorie gut übereinstimmende Werte erhalten.

2. Bisanthranil aus 1.5-Diazido-anthrachinon (vergl. Formel V und VII).

1.5-Diamino-anthrachinon wird in konzentrierter Schwefelsäure mit fein pulverisiertem Natriumnitrit bei ca. 30° diazotiert. Das Diazosulfat scheidet sich nach dem Aufgießen der schwefelsauren Lösung auf Eis als schwach gelb gefärbter krystallinischer Niederschlag ab und wird abgesaugt und einmal mit Eiswasser gewaschen. Nach dem Lösen des feuchten Breies von Diazoniumsulfat in der gerade reichenden Menge Wasser wurde von geringen Mengen Verunreinigungen abfiltriert, und das Filtrat mit einer wäßrigen Lösung von 2 Molekülen Natriumazid versetzt. Es fällt sofort unter starker Stickstoffentwicklung das gelb gefärbte 1.5-Diazido-anthrachinon aus. Beim Kochen der Suspension verwandelt sich das letztere unter Stickstoffentwicklung in das braune Bisanthranil, welches abgesaugt, gewaschen und getrocknet wurde. Das Produkt wird aus Xylol in Form prachtvoller, stark glänzender, stahlblauer Nadeln erhalten, die beim Zerreiben ein rotbraunes Pulver liefern. Es löst sich zum Unterschied vom 3.4-Benzoylen-anthranil in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe, die intensiv gelbgrüne Fluorescenz zeigt. Das Bisanthranil schmilzt noch nicht bei 300°.

0.1276 g Sbst.: 0.3368 g CO_2, 0.0356 g H_2O. — 0.1696 g Sbst.: 17 ccm N (18°, 763 mm).

$C_{14}H_6O_2N_2$. Ber. C 71.80, H 2.59, N 12.00.
Gef. » 71.99, » 3.12, » 11.68.

3. Isobisanthranil aus 1.4-Diazido-anthrachinon (Formel VI).

Zu 1 Molekül einer Lösung von Anthrachinon-1.4-bis-diazoniumsulfat, welches ganz ähnlich wie die 1.5-Verbindung dargestellt wird, gibt man die wäßrige Lösung von 2 Molekülen Natriumazid. Es fällt sofort unter Stickstoffentwicklung das rote Diazidoanthrachinon aus, dessen Farbe sich beim darauffolgenden Kochen nur wenig vertieft. Das entstandene braunrot gefärbte Isobisanthranil ist in organischen Lösungsmitteln wenig löslich. Aus viel siedendem Eisessig erhält man ein rotbraunes krystallinisches Pulver vom Schmelzpunkt über 300°. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure zeigt ebenso wie die des Bisanthranils intensiv gelbgrüne Fluorescenz.

In ähnlicher Weise verfährt man bei der Darstellung der andern Mono- und Bisanthranilderivate.

4. 5-Chlor- und 7-Brom-3.4-benzoylen-anthranil.

Sehr leicht lassen sich 1-Amino-4-chlor-anthrachinon und 1-Amino-2-brom-anthrachinon in die entsprechenden Anthranilderivate überführen. Man verfährt in analoger Weise, wie bei der Darstellung des 3.4-Benzoylen-anthranils unter 1. angegeben ist. Das aus 1-Amino-4-chlor-anthrachinon erhaltene Anthranil schmilzt bei 212°, das aus dem 1-Amino-2-brom-anthrachinon dargestellte bei 242°. Beide Verbindungen sind rein gelb gefärbt und krystallisieren sehr schön in Nadeln.

5. Anthrachinon-2-azid.

Anthrachinon-2-diazoniumsulfat wird in Wasser gelöst und dazu die einem Molekül entsprechende Menge einer wäßrigen Lösung von Natriumazid gebracht. Es fällt sofort ein dicker weißer Niederschlag, wobei Stickstoffentwicklung auftritt. Die Mischung wurde ca. 3 Stdn. stehen gelassen und dann zum Sieden erhitzt. Nach dem Filtrieren und Waschen mit heißem Wasser wurde auf dem Wasserbade getrocknet. Das Anthrachinon-2-azid bildet ein farbloses Pulver. Es färbt sich beim Stehen am Licht rasch gelbbraun. Beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure findet schon beim schwachen Erwärmen Stickstoffentwicklung statt, wobei ebenfalls Oxyaminoanthrachinon gebildet wird. Beim Krystallisieren aus Eisessig erhält man gelbliche Nädelchen vom Schmp. 160°.

0.1700 g Sbst.: 24.0 ccm N (15°, 763 mm).

$C_{14}H_7O_2N_3$. Ber. N 16.59. Gef. N 16.52.

Die Untersuchung der Azido-anthrachinone und Anthranile sowie die Versuche zu ihrer Darstellung auf anderm Wege werden fortgesetzt.

174. Wilhelm Schneider: Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Traubenzucker.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 26. Juni 1916.)

Vor kurzem habe ich mit einigen Mitarbeitern gezeigt, daß sowohl aus dem Senfölglykoside Sinigrin[1]) als auch aus diesem der Konstitution nach nahe verwandten, synthetisierten Thiourethan-glykosiden[2]) beim hydrolytischen Zerfall eine geschwefelte Zuckerverbindung entsteht, die sich in Form ihres Silbersalzes isolieren läßt. Diese Silberverbindung wurde nach ihrer Entstehungsweise, ihren Eigenschaften und ihrer Zusammensetzung als Thioglucose-Silber, $CH_2(OH).CH(OH).\overbrace{CH.CH(OH).CH(OH).CH}^{O}.SAg$, d. h. also als Silbersalz eines Traubenzuckers aufgefaßt, der am aktiven Aldehyd-Kohlenstoffatom statt der Hydroxylgruppe eine Sulfhydrylgruppe besitzt. Die schwierige Zugänglichkeit dieser Verbindung aus komplizierten Glykosiden und ihr amorpher Charakter haben es bisher nicht gestattet, sie in völlig analysenreinem Zustande zu gewinnen und die ihr zugrunde liegende Thioglucose einer eingehenden Untersuchung zu unterwerfen. Es war deshalb erstrebenswert, einen Weg zu finden, auf dem sie leichter herstellbar sein würde. Als solcher erschien als einfachster und nächstliegender die direkte Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die Aldehydgruppe des Traubenzuckers.

Nun hat zwar E. Fischer[3]) vor längerer Zeit festgestellt, daß Schwefelwasserstoff mit Glucose in Gegenwart von konzentrierter Salzsäure nicht in Wechselwirkung tritt. Es lag aber doch die Möglichkeit vor, eine Reaktion zwischen beiden Stoffen unter anderen Versuchsbedingungen zu erzielen. Zudem bot jetzt die Kenntnis der Eigenschaften der erwähnten Silberverbindung ein Mittel, die Bildung auch nur geringer Mengen von Thioglucose oder einer ähnlichen sauren, geschwefelten Zuckerverbindung bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Zucker zu erkennen.

In der Tat zeigte ein Versuch, daß in alkoholischer Lösung die beiden genannten Stoffe in geringem Grade mit einander reagieren, und zwar im gekennzeichneten Sinne. Leitet man nämlich in eine gesättigte Lösung von *d*-Glucose in absolutem Alkohol bei Zimmertemperatur trocknen Schwefelwasserstoff ein, bis die Lösung mit diesem Gase gesättigt ist, läßt sie einige Tage unter Verschluß.

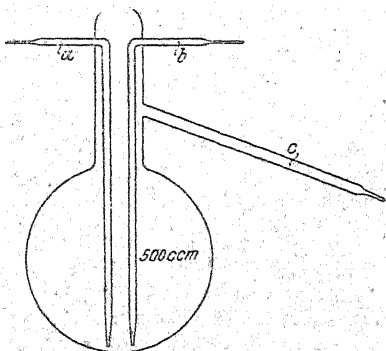
---

[1]) B. 47, 2225 [1914]. [2]) B. 47, 1258, 2218 [1914]. [3]) B. 27, 674 [1894].

stehen und dampft sie dann unter vermindertem Druck ein, bis der gelöste Schwefelwasserstoff entfernt ist, so erhält man in der gekühlten, alkoholischen Lösung auf vorsichtigen Zusatz von ammoniakalischer Silberlösung einen geringen, gelben bis gelblichbraunen, flockigen Niederschlag. Die Flocken lösen sich leicht in Wasser und gleichen in ihren Eigenschaften durchaus dem früher beschriebenen Thioglucose-Silber.

Weit besser läßt sich die Reaktion durchführen, wenn man Pyridin als Lösungsmittel verwendet. Wasserfreies Pyridin löst, wie ein Versuch ergab, bei 22° und 750 mm Druck etwa 4 Gewichtsprozente trocknen Schwefelwasserstoff. Das gelöste Gas läßt sich aus dem Pyridin wieder vollständig entfernen, wenn man die Lösung im Vakuum der Wasserstrahlpumpe bis zum Überdestillieren eines kleinen Teiles des Lösungsmittels gelinde erwärmt. Das zurückbleibende Pyridin ist dann völlig schwefelfrei, vorausgesetzt, daß die Pyridin-Schwefelwasserstoff-Lösung von Anfang an vor der Berührung mit Luftsauerstoff peinlich bewahrt und so Polysulfidbildung vermieden wird.

Die Reaktion zwischen Schwefelwasserstoff und Traubenzucker wurde in folgender Weise durchgeführt:

18 g wasserfreier Traubenzucker wurde in 300 ccm über Bariumoxyd getrocknetem und darauf frisch destilliertem Pyridin unter Erwärmen gelöst. Die Lösung wurde in einen Kolben, wie ihn die Zeichnung veranschaulicht, übergeführt und die Luft aus dem Kolben durch Einleiten von trocknem Kohlendioxyd zugleich durch die beiden Rohre *a* und *b* und unter gleichzeitigem Aufkochen der Pyridin-Zucker-Lösung verdrängt. Nach dem Erkalten der Lösung im Kohlensäurestrome wurde durch das Rohr *a* nunmehr trocknes Schwefelwasserstoffgas eingeleitet, während zugleich durch das Rohr *b* weiter ein langsamer Strom von Kohlensäure durch die Lösung geführt wurde. Das Einleiten der Gase wurde während des ganzen ersten Tages fortgesetzt und schließlich die capillaren Enden der drei Rohre *a*, *b* und *c* zugeschmolzen. Am nächsten Tage wurde über das angeritzte Ende des Rohres *a* der Schwefelwasserstoff-Zuleitungsschlauch, aus dem Gas austrat, geschoben und das Ende innerhalb des Gummischlauches abgebrochen. Das heftige Einströmen des Schwefelwasserstoffs zeigte an, daß die Lösung den Schwefelwasserstoff des Gases über Nacht zum Teil absorbiert hatte. Sobald das Nachströmen des Gases aufhörte, wurde das capillare Ende von *c* geöffnet

und das Durchleiten von Schwefelwasserstoff erneut während mehrerer Stunden fortgesetzt. Zum Schluß werden die Rohrenden von *a* und *c* wieder zugeschmolzen. Diese Operation wurde am 3. und 4. Tage wiederholt, darauf noch einmal am 10. Tage, und schließlich blieb die Lösung noch während weiterer 12 Tage unter Luftabschluß stehen. War während der ganzen Zeit Luftsauerstoff peinlich ausgeschaltet, so blieb die Lösung auch nach dem Einleiten von Schwefelwasserstoff zunächst fast farblos, wurde nur nach längerer Zeit schwach gelblich. Sind anfangs in der Lösung noch Spuren von Sauerstoff vorhanden gewesen, so wird sie sofort nach dem Eintreten des Schwefelwasserstoffs blaugrün, die Farbe verschwindet jedoch alsbald bei weiterem Einleiten des Gases.

Nach der angegebenen Zeit wurde das Ende des Rohres *c* erneut angeritzt und mittels Gummistopfens in den Hals einer Saugflasche eingeführt, die mit der Saugpumpe in Verbindung stand. Nach Herstellung des Vakuums in der Vorlage wurde die Spitze von *c* in geeigneter Weise abgebrochen, die Hauptmenge des gelösten Schwefelwasserstoffs unter gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade abgesaugt und schließlich der größte Teil des Pyridins bei niedriger Temperatur des Wasserbades (nicht über 45°) in die mit Eiswasser gekühlte Vorlage abdestilliert, bis der Kolbenrückstand sirupösen Charakter angenommen hatte.

Inzwischen war eine wasserfreie ammoniakalische Silberlösung in Pyridin in nachstehender Weise bereitet worden. 5 g Silbernitrat wurden in 100 ccm trocknem Pyridin gelöst und in diese Lösung trocknes Ammoniakgas eingeleitet, bis eben ein Niederschlag sich bildete. Nach Entfernen des überschüssigen Ammoniaks durch Absaugen an der Pumpe ging der Niederschlag wieder in Lösung. Die so dargestellte Pyridin-Silber-Lösung wurde zu dem sirupösen Destillationsrückstand gegeben und die Mischung durch Hinzufügen von trocknem Pyridin auf ein Volumen von 250 ccm gebracht. Zu dieser Lösung wurden langsam und unter Umschwenken 300 ccm absoluten Alkohols gegeben. Der sich abscheidende hellgelbe, amorphe Niederschlag wurde auf einem Barytfilter abgesaugt, erst dreimal mit einer Alkohol-Pyridin-Mischung (1:1), dann fünfmal mit absolutem Alkohol ausgewaschen und schließlich im Vakuum über Chlorcalcium getrocknet.

Die Ausbeute an diesem Rohprodukt betrug 11.8 g, während sich auf die angewandten 5 g Silbernitrat nur 8.8 g einer Verbindung von der Zusammensetzung des Thioglucose-Silbers berechnen. Das hellgelbe, amorphe Pulver enthielt demnach silberfreie Verunreinigungen in beträchtlicher Menge; in Übereinstimmung damit betrug sein Silbergehalt nur 26.06%, während der Schwefelgehalt mit 14.05% verhältnismäßig hoch war. Die Verunreinigungen bestehen also nicht nur aus Zucker, sondern auch aus schwefelhaltigen Verbindungen. Zur Entfernung derselben wurde das Rohprodukt in folgender Weise gereinigt: 1 g wurden in 5 ccm kalten Wassers gelöst, die Lösung in Eis gekühlt und zunächst 50 ccm einer ebenfalls eiskalten Pyridinlösung, dann 10 ccm kalten Alkohols hinzugegeben. Dieses Gemisch, eine schwach getrübte, gelbe Lösung, wurde in einem auf 70° vorgewärmten Wasserbade rasch erwärmt, bis sich dichte gelbe Flocken unter der fast farblosen Mutterlauge ab-

setzten. Nun wurde rasch auf angewärmter Nutsche abgesaugt, mehrmals erst mit heißem Alkohol-Pyridin (3:5), dann mit kaltem Alkohol ausgewaschen und schließlich im Vakuum über Chlorcalcium getrocknet. Es wurden so an gereinigtem Produkt 0.55 g erhalten.

Die Silberverbindung des Reaktionsproduktes aus *d*-Glucose und Schwefelwasserstoff gleicht in ihren Eigenschaften vollkommen dem früher beschriebenen Thioglucose-Silber aus Schwefelglykosiden. Sie bildet ein amorphes, hellgelbes Pulver, das sich sehr leicht in Wasser, nicht aber in Alkohol und in Äther löst. Beim Schütteln mit kaltem Pyridin geht die Substanz allmählich in Lösung und wird daraus beim Erhitzen in Flocken wieder abgeschieden; erleidet dabei jedoch unter Verfärbung in Braunrot je nach Dauer und Höhe des Erhitzens eine mehr oder weniger weitgehende Zersetzung. Diese Erscheinung macht den Eindruck, als ob es sich bei der Lösung durch kaltes Pyridin um eine Peptisierung eines Kolloids handle, das beim Erwärmen seiner kolloiden Lösung als Gel wieder abgeschieden wird. Die gelbbraune wäßrige Lösung ist ziemlich beständig. Auf Zusatz von Silbernitrat oder ammoniakalischer Silberlösung tritt rasch auch bei Zimmertemperatur Zersetzung unter Bildung von Schwefelsilber ein. Mit Alkalichloriden reagiert die Verbindung merkwürdigerweise nicht, wohl aber scheidet sie Chlorsilber ab beim Kochen mit verdünnter Salzsäure. Durch Schwefelwasserstoff wird sie unter Abscheidung von Schwefelsilber leicht zersetzt. Zur Analyse wurde im Vakuumapparat über Phosphorpentoxyd bei ca. 60° (Chloroformdampf) getrocknet. Die getrocknete Verbindung sintert im Schmelzpunktsröhrchen von 120° ab, färbt sich von 130° an dunkel und schmilzt gegen 144°.

0.3217 g Sbst.: 0.2719 g CO_2, 0.1061 g H_2O. — 0.2336 g Sbst.: 0.1085 g AgCl, 0.2414 g $BaSO_4$. — 0.2069 g Sbst.: 0.0943 g AgCl, 0.2105 g $BaSO_4$.

$C_6H_{11}O_5SAg$.	Ber.	C 23.76,	H 3.66,	S 10.58,	Ag 35.59.
$C_6H_{11}O_4S_2Ag$.	»	» 22.56,	» 3.48,	» 20.10,	» 33.81.
	Gef.	» 23.05,	» 3.69,	» 14.20, 13.98,	» 34.96. 34.30

Wie man sieht, unterscheidet sich die Silberverbindung des Einwirkungsproduktes von Schwefelwasserstoff auf Glucose in bemerkenswerter Weise durch den erheblich höheren Schwefelgehalt von dem Thioglucose-Silber. Nochmaliges Umlösen der einmal in der beschriebenen Weise gereinigten Verbindung nach dem gleichen Verfahren führte zu einem erheblich dunkler, braunrot, gefärbten Produkt, das zwar unveränderten Schwefelgehalt aber nunmehr 36.5% Silber aufwies, was offenbar auf beginnende Zersetzung unter Beimengung von Schwefelsilber zuzückzuführen sein dürfte. Der höhere Schwefelgehalt ist nicht auf die Gegenwart von Polysulfidschwefel zurückzu-

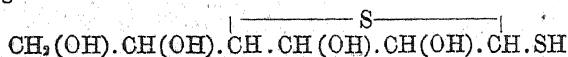
führen, denn der Verbindung wird beim Schütteln der wäßerigen Lösung mit metallischem Quecksilber kein Schwefel unter Bildung von Schwefelquecksilber entzogen.

Aus der Zusammensetzung des einmal gereinigten hellgelben Präparates ist zu schließen, daß ein Gemisch der Silberverbindungen von zwei in verschieden hohem Grade geschwefelten Glucosemolekülen vorliegt. Die Analysen würden übereinstimmen mit der Annahme, daß das Präparat zu etwa $^2/_3$ aus dem gesuchten Monothio-glucose-Silber, $C_6H_{11}O_5SAg$, besteht, dem zu etwa $^1/_3$ der Gesamtmenge eine neue Silberverbindung $C_6H_{11}O_4S_2Ag$, die man als Dithio-glucose-Silber bezeichnen könnte, beigemengt ist. Infolge der Unfähigkeit zur Krystallisation ließ sich eine Zerlegung des Gemisches in die vermuteten beiden Bestandteile bisher nicht erreichen. Versuche, die Trennung auf Umwegen durchzuführen, sind im Gange.

Die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Glucose in Pyridinlösung führt also nicht, wie zunächst erwartet wurde, in einfacher Weise zur Bildung einer Monothio-glucose von der Formel

$$CH_2(OH).CH(OH).\underbrace{CH.CH(OH).CH(OH).CH}_{\text{O}}.SH,$$

sondern ein Teil der gebildeten Monothioglucose reagiert anscheinend mit einem zweiten Molekül Schwefelwasserstoff, höchstwahrscheinlich unter Ersatz eines zweiten Sauerstoffatoms des Glucosemoleküls durch Schwefel. Um welches Sauerstoffatom des Zuckers es sich hierbei handelt, läßt sich zurzeit nur vermutungsweise angeben. Dabei dürfte die Tatsache zu berücksichtigen sein, daß die entstandene Dithioglucose nur eine Sulfhydrylgruppe zu besitzen scheint; denn sie ist nur imstande, ein Atom Silber zu binden, wie sich aus der Zusammensetzung des Gemisches ergibt. Danach ist anzunehmen, daß das zweite in das Traubenzuckermolekül eintretende Schwefelatom die Stelle des γ-Oxydsauerstoffs in der Tollensschen Glucoseformel einnimmt, daß also eine Dithio-glucose von der Formel:

$$CH_2(OH).CH(OH).\underbrace{CH.CH(OH).CH(OH).CH}_{\text{S}}.SH$$

entsteht. Da bei der Reaktion zwischen Glucose und Schwefelwasserstoff Wasser entbunden wird, ist ferner in der Pyridinlösung ein Gleichgewicht zwischen unveränderter Glucose, Mono- und Dithioglucose (und vielleicht auch noch anderen, keine Silberverbindung liefernden, geschwefelten Produkten) anzunehmen, dessen Natur von der Menge des zugeführten Schwefelwasserstoffes abhängig sein wird.

Die Aufklärung des Reaktionsmechanismus zwischen Zucker und Schwefelwasserstoff und das Studium der dabei entstehenden ge-

schwefelten Zucker scheint mir in mancher Hinsicht von großem Interesse zu sein, so daß ich im Begriff bin, mich dieser Aufgabe weiterhin zu unterziehen. Natürlich soll die Reaktion auch auf andere Zucker: Aldosen wie Ketosen, Monosaccharide wie Polysaccharide ausgedehnt werden.

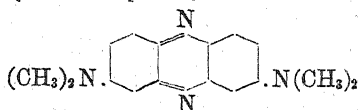
---

175. P. Karrer: Über Tetramethyldiamino-phenazin.

[Aus der Chemischen Abteilung des Georg-Speyer-Hauses, Frankfurt a. M.]

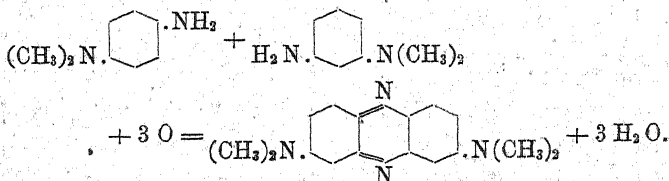
(Eingegangen am 8. Juli 1916.)

Das Tetramethyldiamino-phenazin der Formel:

$$(CH_3)_2N.C_6H_3\left<\begin{matrix}N\\N\end{matrix}\right>C_6H_3.N(CH_3)_2$$

scheint bisher merkwürdigerweise nicht bekannt zu sein. Und doch beansprucht es infolge seiner nahen Verwandtschaft zu den biologisch interessanten entsprechenden Oxazin- und Selenazin-Farbstoffen einiges Interesse. Vor allem schien es mir wünschenswert festzustellen, ob in ihm auch ein Vitalfarbstoff vorliegt, wie etwa im analog gebauten Methylenblau.

Die Verbindung läßt sich sehr leicht, aber nur mit mäßiger Ausbeute bei der Oxydation eines äquimolekularen Gemisches von Dimethyl-*p*-phenylendiamin und Dimethyl-*m*-phenylendiamin gewinnen, entsprechend der folgenden Gleichung:

$$(CH_3)_2N.C_6H_4.NH_2 + H_2N.C_6H_4.N(CH_3)_2$$

$$+ 3\,O = (CH_3)_2N.C_6H_3\left<\begin{matrix}N\\N\end{matrix}\right>C_6H_3.N(CH_3)_2 + 3\,H_2O.$$

Der Farbstoff hat eine violett-rote Nuance und wird durch Natronlauge, wie die vollständig methylierten Oxazine und Thiazine, nicht verändert. Er zeigt also in dieser Hinsicht ein vollkommen analoges Verhalten, dagegen ist er, wie Hr. Dr. Gonder in unserem Institut festgestellt hat, kein Vitalfarbstoff.

Experimentelles.

2 g Dimethyl-*p*-phenylendiamin und 2 g Dimethyl-*m*-phenylendiamin werden zusammen in 40 ccm Wasser gelöst, 10 ccm Salzsäure

vom spez. Gewicht 1.19 zugefügt und diese Lösung unter Turburieren mit einer konzentrierten Lösung von 2 g Kaliumbichromat oxydiert. Dann wird auf 80° erhitzt. Die Farbe der Lösung wird hierbei schön violett-rot. Es muß auch, wenn die Ausbeute gut werden soll, ein schwacher Geruch nach Chinon auftreten. Ist dies nicht der Fall, so tut man gut, noch einige Tropfen Kaliumbichromat zuzufügen.

Hierauf wird die Farbstofflösung mit einer konzentrierten Zinkchlorid- und einer gesättigten Kochsalzlösung versetzt. Dabei fällt das Zinksalz des Farbstoffes aus. Es wird abgenutscht, mit Kochsalzlösung gewaschen, in Wasser gelöst, die Lösung filtriert, dann mit wenig Jodwasserstoffsäure angesäuert und mit Jodkalium versetzt. Dabei fällt das Jodhydrat des Farbstoffes aus. Die dunkelroten Flocken werden abgenutscht, mit Wasser gut ausgewaschen und können aus verdünntem Alkohol krystallisiert erhalten werden. Das Jodid löst sich in warmem Wasser mäßig schwer mit schön violettroter Farbe. In Alkohol ist es sehr leicht löslich. Durch Zusatz von Alkali tritt keine Farbveränderung ein und es läßt sich mit Äther aus der Lösung nichts ausschütteln.

0.1928 g Sbst.: 0.3413 g CO_2, 0.0781 g H_2O. — 0.1826 g Sbst.: 0.1080 g AgJ.

$C_{16}H_{19}N_4J$. Ber. C 48.70, H 4.85, J 32.21.
Gef. » 48.28, » 4.53, » 31.95.

---

176. P. Karrer: Über das *d*-Glucosid des Dihydro-cupreins.

[Aus der Chemischen Abteilung des Georg-Speyer-Hauses, Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 8. Juli 1916.)

Die Zahl der natürlich vorkommenden bekannten Glucoside steigt von Jahr zu Jahr. Und darunter ist eine ganze Reihe, die sich physiologisch in verschiedenster Richtung als stark wirksam erwiesen haben. Eine nicht unbeträchtliche Zahl konnte sogar in der Therapie als wertvolle Heilmittel Verwendung finden (Digitalisstoffe, Cymarine usw.)

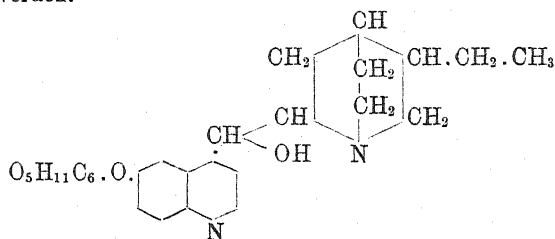
Vielfach wurde die Theorie aufgestellt, daß Glucoside stärker und intensiver wirken, als die ihnen zugrunde liegenden Stoffe[1]). Obgleich dies zweifellos in vielen Fällen zutrifft, glaube ich, daß die Theorie in dieser Verallgemeinerung schwerlich aufrecht erhalten werden kann.

---

[1]) Vergl. z. B. Fränkel, Arzneimittelsynthese.

Es schien mir nun wünschenswert, einmal zu untersuchen, wie durch Einführung des Glucose-Restes die Wirkung eines Stoffes in chemotherapeutischer Hinsicht Änderung erfährt, ob durch den Glucose-Rest eine neue oder neuartige spezifische Wirkung eines Mittels auf Parasiten ausgelöst wird. Irgendwelche Anhaltspunkte, die einen diesbezüglichen Schluß ermöglicht hätten, waren bisher nicht bekannt.

Von verschiedenen zu diesem Zwecke geeigneten und dargestellten Verbindungen soll heute das Glucosid des Dihydro-cupreins beschrieben werden.

CH
CH_2 CH_2 $CH.CH_2.CH_3$
CH_2
CH CH_2
$CH<$ OH N
$O_5H_{11}C_6.O.$
N

Soviel mir bekannt, ist bisher außer den Puringlucosiden von E. Fischer erst ein einziges Glucosid eines Alkaloids, und zwar dasjenige des Morphins, synthetisch gewonnen worden[1]). Bei der weiten Verbreitung der Alkaloide einerseits und der Glucoside andererseits scheint es nicht ausgeschlossen, daß auch in der Natur mehr Alkaloid-glucoside aufgefunden werden könnten. Ihre Kenntnis und synthetische Darstellung ist deshalb auch von diesem Gesichtspunkt aus wünschenswert.

Was nun die chemotherapeutischen Eigenschaften des Dihydrocupreins anbetrifft, so haben sich keine bemerkenswerten neuartigen Wirkungen beobachten lassen. Die Hoffnung ist demnach in dieser Hinsicht nicht erfüllt worden. Die Toxizität wie die Wirksamkeit stimmen nach der Untersuchung von Hrn. Dr. Ritz und Frl. Leupold in unserem Institut mit der Grundsubstanz annähernd überein.

Experimenteller Teil.

Das Glucosid des Dihydrocupreins wurde nach dem für Phenole von E. Fischer ausgearbeiteten Verfahren dargestellt, das bekanntlich darin besteht, daß das Phenol in wäßrig-alkalischer Lösung mit einer ätherischen Lösung von Acetobromglucose geschüttelt wird, wobei das Tetraacetylglucosid sich bildet.

Acetobromglucose wurde im allgemeinen nach E. Fischers Vorschrift[2]) gewonnen. Da wir indessen in der jetzigen Zeit nicht ge-

[1]) Mannich, A. 394, 223—228. [2]) B. 49, 584 [1916].

nügend Petroläther zur Verfügung hatten, so wurde die Herstellung unter Ausschluß von Petroläther etwas modifiziert. Die kleine Abänderung, die sich sehr bewährte, sei darum hier noch kurz beschrieben:

Nachdem die Chloroform-Auszüge im Vakuum stark eingedampft sind, läßt man den zähflüssigen Sirup in ein Becherglas fließen, kühlt auf etwa $+10^0$ ab und fügt unter Rühren das $1^1/_2$-fache Volumen Alkohol hinzu. Schon nach wenigen Augenblicken erstarrt dann die ganze Masse zu einem harten Krystallkuchen. Dieser wird gut abgepreßt und zweimal mit eiskaltem Alkohol gewaschen. Zur Reinigung löst man in wenig kochendem Äther, filtriert und stellt die Ätherlösung in Kältemischung. Dann krystallisiert Acetobromglucose prachtvoll und schneeweiß aus.

Dihydrocuprein-tetraacetyl-*d*-glucosid.

28 g Dihydrocuprein (Base) werden in 250 ccm Wasser und 10 ccm 10-*n*. Natronlauge gelöst, andererseits 38 g Acetobromglucose in 250 ccm Äther. Die beiden Lösungen werden zusammen in einer Schüttelflasche 10 Stunden auf der Maschine geschüttelt. Hierauf wird die Ätherlösung abgetrennt und die wäßrige Flüssigkeit, die viel ausgefallenes, unverändertes Dihydrocuprein als schmierige Masse enthält, noch zweimal mit Äther gut extrahiert. Die vereinigten ätherischen Lösungen, welche neben etwas Dihydrocuprein und Acetobromglucose das Tetraacetylglucosid enthalten, werden mit äußerst verdünnter Natronlauge ($^1/_{200}$—$^1/_{500}$-*n*.) zweimal schnell ausgeschüttelt, wodurch das unveränderte Dihydrocuprein als Natriumphenolat in die wäßrige Lösung übergeht. Die ätherische Schicht, die nunmehr ausschließlich Acetobromglucose und Tetraacetyl-glucose enthält, wird jetzt mit verdünnter Salzsäure extrahiert, wobei das Dihydrocuprein-tetraacetylglucosid als salzsaures Salz in die verdünnte Salzsäure übergeht. Nachdem diese durch mehrfache Filtration von dem darin gelösten Äther befreit wurde, fällt man durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniak das Tetraacetylglucosid als Base aus. Diese wird abgenutscht, mit Wasser gut ausgewaschen. Sie konnte bisher nicht krystallisiert gewonnen werden. Dagegen krystallisiert das salzsaure Salz sehr schön. Zu diesem Zwecke löst man die Dihydrocuprein-tetraacetylglucosid-Base in sehr wenig verdünnter Salzsäure auf. Beim Anreiben der Glaswände oder starken Kühlen krystallisiert dann das salzsaure Salz in hübschen Nädelchen, die zur Reinigung zweckmäßig aus absolutem Alkohol unter Ätherzusatz umkrystallisiert worden sind. So gereinigt, zeigt das salzsaure Salz den Schmelzpunkt von

236—237°. Es ist leicht löslich in Wasser. Aus der wäßrigen Lösung wird durch Ammoniak oder Soda die Base wieder ausgefällt.

Die Base, die, wie gesagt, nicht krystallisiert, schmilzt sehr unscharf zwischen 95° und 102°.

Die Analyse des salzsauren Salzes ergab:

0.1540 g Sbst.: 0.3114 g CO_2, 0.0867 g H_2O. — 0.1212 g Sbst.: 0.0497 g AgCl.

$C_{19}H_{23}N_2O_2.C_6H_7O_5(CO.CH_3)_4$, 2 HCl (715).
Ber. C 55.38, H 6.19, Cl 9.93.
Gef. » 55.15, » 6.30, » 10.14.

Das salzsaure Salz dreht in wäßriger Lösung schwach nach links: 0.4156 g Sbst.: 9.3772 g Lösungsmittel (Wasser), 1-dm-Rohr ergaben: $\alpha = -0.08°$.

$$[\alpha]_D^{18} = \frac{100 \times -0.08}{1 \times 4.24} = -1.88°.$$

Dihydrocuprein-glucosid.

1.02 g Dihydrocuprein-tetraacetylglucosid werden in 12.5 ccm $^1/_2$-*n*. alkoholischer Natronlauge gelöst. Es tritt sofort der Geruch nach Essigester auf. Man läßt $2^1/_2$ Stunden stehen und tropft dann alkoholische Salzsäure bis zur Kongoreaktion hinzu. Vom ausgefallenen Kochsalz wird abgenutscht und das Filtrat in Äther einfließen gelassen. Hierbei fällt das Chlorhydrat des Dihydrocupreinglycosids, vermengt mit Spuren von Kochsalz, aus. Es wird nach dem Abnutschen und Auswaschen mit Äther nochmals in absolutem Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur gelöst, von allfällig ungelöstem Kochsalz abfiltriert und mit Äther wieder ausgefällt.

Zur Analyse wurde dieses Präparat in sehr wenig kaltem Wasser gelöst und mit Ammoniak die Base vorsichtig ausgeschieden, abgenutscht und mit eiskaltem Wasser zweimal ausgewaschen. Hierauf wurde sie wieder in absolutem Alkohol aufgelöst, die Flüssigkeit mit alkoholischer Salzsäure angesäuert und das Chlorhydrat durch Äther wieder ausgefällt.

Die Base zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt. Sie erweicht ganz allmählich schon von 110° ab und fließt bei ca. 160° zusammen.

Auch die Verflüssigungs- und Zersetzungstemperatur des Chlorhydrats ist unscharf und wenig charakteristisch.

0.1646 g Sbst.: 0.3334 g CO_2, 0.1040 g H_2O.

$C_{25}H_{34}O_7N_2$, 2 HCl. Ber. C 54.81, H 6.63.
Gef. » 55.23, » 7.01.

Die Substanz dreht stark nach links. — Eine 2.69-prozentige Lösung des Chlorhydrats in Wasser drehte im 1-dm-Rohr 4.3° nach links.

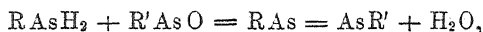
$$[\alpha]_D^{20} = \frac{-4.3 \times 100}{1.2.69.1} = -160^0$$ [1]).

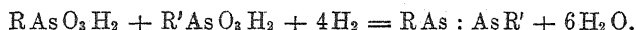
177. P. Karrer: Zur Kenntnis der aromatischen Arsenverbindungen. XI [2]). Über gemischte Arsenoverbindungen.

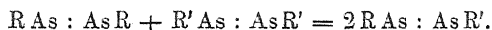
[Aus der Chem. Abteilung des Georg-Speyer-Hauses, Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 8. Juli 1916.)

Gemischte Arsenoverbindungen, unter denen neuerdings solche mit besonders günstigem Heileffekt gefunden wurden, konnten bisher auf folgenden zwei Wegen gewonnen werden: Einmal durch Umsatz eines Arsins mit einem Arsenoxyd[3]):

$$RAsH_2 + R'AsO = RAs = AsR' + H_2O,$$

und ferner durch gemeinschaftliche Reduktion zweier Arsinsäuren oder Arsenoxyde entsprechend der Gleichung[4]):

$$RAsO_3H_2 + R'AsO_3H_2 + 4H_2 = RAs : AsR' + 6H_2O.$$

Dazu kommt nun noch ein 3. Verfahren zur Gewinnung solcher unsymmetrischen Arsenoverbindungen. Dasselbe besteht, wie ich gefunden habe, darin, daß zwei symmetrische Arsenoverbindungen in Lösung zusammengebracht und diese Lösung eventuell zur Beschleunigung der Reaktion gelinde angewärmt wird. Hierbei findet merkwürdigerweise ein vollkommener Austausch zwischen den gegenseitigen Arsenoresten statt, wie es die folgende Gleichung veranschaulichen soll:

$$RAs : AsR + R'As : AsR' = 2RAs : AsR'.$$

Dieser Umsatz geht bei allen bisher darauf untersuchten Arsenoverbindungen außerordentlich leicht und in quantitativer Weise vor sich. Was der tiefere Grund dieser Umsetzungsreaktion ist und welche Affinitätskräfte hierbei ausschlaggebend sind, ist vorerst noch

---

[1]) Dieser Wert gilt jedoch nur mit einer gewissen Einschränkung, da ja die Substanz nicht krystallisiert und damit ein Kriterium für ihre absolute Reinheit fehlt.

[2]) X. Mitteilung, B. 48, 1058 [1915]. [3]) D. R.-P. 254187.

[4]) D. R.-P. 251104.

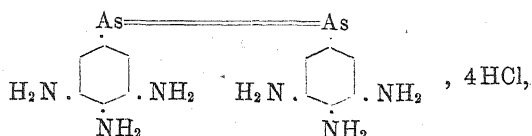
unklar. Die Reaktion bestätigt aber aufs neue, welch merkwürdige und in ihrer Reaktionsmannigfaltigkeit wunderbare Körper die Arsenoverbindungen sind.

Die Arbeitsweise soll an den beiden folgenden Beispielen kurz erläutert werden:

20 g 3.4.5.3'.4'.5-Hexaamino-arsenobenzol-Chlorhydrat der Formel

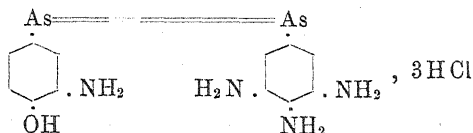
As=As

H_2N . ⬡ . NH_2 H_2N . ⬡ . NH_2 , 4HCl,

NH_2 NH_2

und 16 g 3.3'-Diamino-4.4'-dioxy-arsenobenzol-Chlorhydrat werden in 400 ccm destilliertem Wasser gelöst und diese Lösung rasch auf 80° erwärmt. Sobald die Flüssigkeit diese Temperatur erreicht hat, läßt man sie in dünnem Strahl unter Rühren in 4 l Salzsäure vom spez. Gewicht 1.12 einfließen. Die gemischte Arsenoverbindung der Formel:

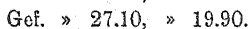
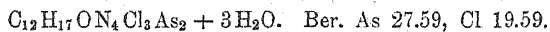
As=As

⬡ . NH_2 H_2N . ⬡ . NH_2 , 3HCl

OH NH_2

scheidet sich in hellgelben Flocken ab, die abgenutscht, mit Salzsäure, Aceton und Äther gut ausgewaschen und im Hochvakuum getrocknet werden.

Aus der leichten und vollkommenen Löslichkeit der Verbindung einerseits in Natronlauge (von der Diaminodioxyarsen-Komponente her) und anderseits in Bicarbonat[1]) (von der Hexaamino-Komponente her), geht hervor, daß nicht etwa ein Gemisch, sondern wirklich eine durch doppelten Umsatz gebildete gemischte Arsenoverbindung vorliegt.

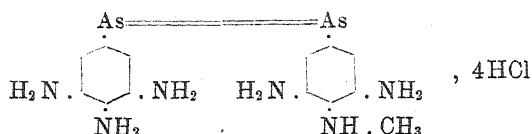
Die Analyse ergab Werte, die auf die obige Formel mit 3 Mol. Wasser stimmten.

$C_{12}H_{17}ON_4Cl_3As_2 + 3H_2O$. Ber. As 27.59, Cl 19.59.
Gef. » 27.10, » 19.90.

10 g Hexaamino-arsenobenzol-Chlorhydrat und 11 g 3.5.3'.5'-Tetraamino-4.4'-dimethyldiamino-arsenobenzol-Chlorhydrat werden in 500 ccm Wasser gelöst, die Flüssigkeit auf 70° erwärmt und die neue Verbin-

---

[1]) B. 47, 2275 u. f. [1914].

dung hierauf durch Eisessig ausgefällt. Die der Formel entsprechende gemischte Arsenoverbindung:

$$\begin{array}{ccc} As & = & As \\ H_2N \cdot C_6H_2(NH_2) \cdot NH_2 & & H_2N \cdot C_6H_2(NH.CH_3) \cdot NH_2 \end{array}, 4HCl$$

gibt eine stabile, haltbare Carbaminsäurelösung[1]), woraus hervorgeht, daß kein symmetrisches Hexaamino-arsenobenzol mehr vorhanden sein kann. Dieses gibt, wie ich früher erwähnte, eine nur wenige Augenblicke haltbare Carbaminsäurelösung.

Ich möchte darauf hinweisen, daß wir infolge dieser neuen Darstellungsmethode unsymmetrischer Arsenoverbindungen den Reaktionsverlauf bei der Bildung unsymmetrischer Arsenoverbindungen durch gemeinschaftliche Reduktion zweier Arsinsäuren oder Arsenoxyde nicht mehr als eindeutig betrachten können. Denn es liegt auf der Hand, daß wir die Möglichkeit ins Auge fassen müssen, daß das Gemisch der zwei verschiedenen Arsinsäuren symmetrisch reduziert wird, d. h. daß sich zuerst symmetrische Arsenoverbindungen bilden, die dann durch doppelte Umsetzung nach dem oben beschriebenen Reaktionsschema in unsymmetrische übergehen. Zwischen diesen beiden Möglichkeiten wird sich wohl kaum je eindeutig entscheiden lassen.

---

178. K. A. Hofmann: Volumetrische Bestimmung von Wasserstoff durch Oxydation mittels aktivierter Chloratlösung; Beseitigung von Kohlenoxyd durch Quecksilberchromat.

[Mitteilung aus dem Anorganisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 22. Juni 1916.)

In der III. Mitteilung über Aktivierung von Chloratlösungen durch Osmium haben K. A. Hofmann und Otto Schneider[2]) eine neue Methode zur Bestimmung des Wasserstoffs empfohlen, die auf der Oxydation dieses Gases durch aktivierte Chloratlösung an einem aus Platin und Palladium kombinierten Kontakt beruht und vor der bisher üblichen Verbrennung des Wasserstoffs durch Sauerstoff in der Explosionspipette oder in der Palladiumcapillare die Vorzüge besitzt, daß sie keine Verdünnung des Gases durch Luft oder Sauerstoff er-

---

[1]) B. 47, 2279 [1914]. [2]) B. 48, 1585 [1915].

fordert (die bekanntlich für die nachfolgende Methanbestimmung bei kleinen Mengen Methan sehr störend wirkt) und daß sie bei richtig beschickter Pipette ohne besondere Übung sich ebenso bequem handhaben läßt wie eine Sauerstoffbestimmung. Man braucht das Gas nur aus der Meßbürette in die Pipette überzutreiben und von Zeit zu Zeit die eingetretene Volumverminderung abzulesen.

Die früher von uns gemachten Angaben sind indessen noch unvollständig sowohl hinsichtlich der Vorschrift, wie die Pipette beschickt werden muß, als auch hinsichtlich des störenden Einflusses, den bei mangelhafter Entfernung des Kohlenoxydes die verbliebenen Reste dieses Gases ausüben. Auch fehlte bis jetzt noch die wissenschaftliche Aufklärung des Vorganges, durch den der Wasserstoff in der Chloratpipette oxydiert wird.

Diese Ergänzungen werden in der hier folgenden Mitteilung gegeben. Zum Verständnis des Vorganges muß man vor allem darüber klar sein, daß die Beschleunigung der Reaktion zweier Stoffe, wie hier des Wasserstoffs und des Chlorat-Sauerstoffs, die Aktivierung beider Stoffe erfordert.

Es genügt keineswegs, nur das Oxydationspotential[1]) des Chlorats von dem schwankenden Potential = 0.1—0.15 V. durch den Zusatz von Osmiumtetroxyd auf 0.34 V. zu erhöhen, um damit den gasförmigen molekularen Wasserstoff zu oxydieren (loc. cit. 1666), sondern man muß diesen in die reaktionsfähige »metallisierte«, d. h. elektromotorisch wirksame Form bringen.

Dies könnte man am einfachsten durch Zusatz von fein verteiltem Palladium erreichen, das ja wegen seiner Wasserstoff-aktivierenden Wirkung seit langer Zeit bekannt ist und neuerdings durch Paal zu zahlreichen wissenschaftlich und praktisch wichtigen Reduktionen herangezogen wurde.

Aber das fein verteilte Palladium wird von der aktivierten Chloratlösung oxydiert und das Oxyd wie auch seine Salze vermögen nicht den Wasserstoff zu metallisieren.

So kommt es, daß in einer Hempel-Pipette, in die zur Vergrößerung der Oberfläche eine weite Röhre aus porösem Ton gestellt war, die Geschwindigkeit der Oxydation von Wasserstoff auch in Gegenwart von 0.04 g Palladiumchlorür auf 5 g Natriumbicarbonat, 25 g Natriumchlorat, 0.02 g Osmiumtetroxyd und 300 ccm Wasser nicht über 2 ccm in 10 Minuten stieg.

Die Oxydation des metallischen Kontaktes läßt sich nun verzögern oder fast ganz ausschließen, wenn man geglühtes Palladium

[1]) Hofmann, Ehrhart und Schneider, B. 46, 1662 [1913].

oder metallisch festes Platin verwendet, was man am einfachsten dadurch erreicht, daß man die poröse Tonröhre in eine Palladiumchlorür- oder in eine Platinchlorid-Lösung eintaucht und dann stark glüht.

Es zeigte sich aber, daß auch so die Geschwindigkeit der Wasserstoffoxydation sehr gering blieb, weil die metallisch zusammenhängende Oberfläche des Palladiums oder Platins nicht ausreicht, um genügende Mengen Wasserstoff in der Zeiteinheit zu adsorbieren und zu metallisieren.

Wendet man aber fein verteiltes Palladiumoxyd und dichtes Palladiummetall in Form von glühend palladinierten Tonröhren vereint an, so erhält man Geschwindigkeiten von mehr als 50 ccm Wasserstoffabnahme in 10 Minuten. Doch zeigen solche Pipetten, in denen nur Palladium, also lockeres und festes, zur Wasserstoff-Aktivierung dient, den Nachteil, daß sie bei Gemischen, die wenig Wasserstoff enthalten, beispielsweise 80 ccm N_2 und 20 ccm H_2 zunächst auffallend langsam wirken und daß dieser Fehler sich auch bei höherem Wasserstoffgehalt bemerklich macht, wenn die Pipette längere Zeit hindurch mit der Chloratflüssigkeit gefüllt war.

Die Ursache dieser Verzögerung läßt sich schon an der Färbung der Kontaktröhren und des Palladiumschlammes erkennen; denn diese erscheint braun infolge der Bildung von Palladiumoxyd, wenn die Chloratlösung lange auf dem Kontakt gestanden hat, und schwarz, wenn dieser wiederholt mit Wasserstoff bedeckt worden ist. Im letzteren Falle ist die Oxydationsgeschwindigkeit für den Wasserstoff sehr groß, im ersteren zunächst klein. Die Bildung von Oxyd sowohl auf dem fein verteilten Palladium als auch auf dem zusammenhängenden Palladium der Röhre hindert also die rasche Metallisierung des Wasserstoffs.

Deshalb nimmt man am besten Röhren, die durch Eintauchen in 5-prozentige Platinchloridlösung und nachfolgendes Glühen mit einem gegen die aktivierte Chloratlösung widerstandsfähigen Platinüberzug versehen sind. Dieser metallisiert den Wasserstoff zwar langsamer als ein solcher aus metallischem Palladium, aber doch genügend rasch, um zunächst aus dem darauf sitzenden Palladiumoxyd feinst verteiltes Palladium frei zu machen, das dann erst die volle Geschwindigkeit der Wasserstoffaufnahme und damit die Vorbedingung für die schließliche Oxydation des metallisierten Wasserstoffs durch die Verbindung Osmiumtetroxyd-Chlorat schafft. Während der Bedeckung des Kontaktes mit der Flüssigkeit oxydiert sich das feinst verteilte Palladium wieder, nicht aber das Platin.

Die Frage, ob man die Reaktion der Flüssigkeit besser schwach sauer oder schwach alkalisch halten soll, ist von uns empirisch zu-

gunsten der schwach alkalischen, d. h. bicarbonatalkalischen Reaktion entschieden worden. Wissenschaftlich läßt sich dies leicht begründen; denn das Potential des an Platin oder Palladium absorbierten Wasserstoffs ist bekanntlich nach der Formel $\varepsilon = \frac{0.0002}{2} T \log \frac{k\,CH_2}{(CH^{\cdot})^2}$ abhängig von der Konzentration der Wasserstoffionen im Elektrolyten und zwar in dem Sinne, daß saure Reaktion erniedrigend, alkalische erhöhend wirkt. Man wird deshalb zur Steigerung der Reaktionsfähigkeit des Wasserstoffs saure Reaktion vermeiden, doch darf man nicht zu entschieden alkalischer Reaktion übergehen, weil sonst umgekehrt das Oxydationspotential der Osmiumtetroxyd-Chlorat-Verbindung zu sehr herabgedrückt würde. Am besten genügt beiden entgegenstehenden Forderungen eine Bicarbonatlösung.

Die zweckmäßige Beschickung der Chloratlösung ergibt sich danach wie folgt.

Man füllt eine gewöhnliche Hempel-Pipette mit unterem Tubus möglichst vollständig mit glühend platinierten Röhren oder Stäben aus porösem Ton, so daß diese bis an die obere Decke der Pipette, also bis an die Stelle, wo die Capillare für die Gaszu- und -abfuhr mündet, reichen, saugt dann in die umgekehrt gestellte Pipette 5 ccm einer 1-prozentigen Palladiumchlorürlösung durch die Capillare ein und läßt diese über einer kleinen Flamme so eintrocknen, daß sich das Palladiumchlorür möglichst vollständig an den oberen Enden der Röhren und an der oberen Kuppe der Pipette in nächster Nähe der Capillare ansetzt. Dann füllt man in die wieder aufrecht gestellte Pipette eine Lösung von 5 g Natriumbicarbonat, 35 g Natriumchlorat, 0.01 g Osmiumdioxyd auf 250—300 ccm Wasser und leitet wiederholt reinen Wasserstoff zu.

Die volle Wirksamkeit der Pipette stellt sich nicht sofort ein, sondern erst nachdem 200—300 ccm Wasserstoff aufgenommen worden sind. Sie soll bei einem Anfangsvolumen von 100 ccm Wasserstoff für die ersten 10 Minuten mindestens 60—70 ccm betragen. Erreicht man dies nicht, so saugt man durch die Capillare noch 2 ccm einer 1-proz. Palladiumchlorürlösung zu und wiederholt die Wasserstofffüllung.

Wenn man das Eindringen typischer Kontaktgifte, wie Schwefelwasserstoff, Phosphorwasserstoff, Phosphordämpfe oder Ammoniak vermeidet, bleibt die Geschwindigkeit für mehr als 100 Bestimmungen auf dem anfänglichen Wert. Diese Kontaktgifte kommen aber bei richtigem Innehalten des Ganges einer Gasanalyse in dem zur Wasserstoffbestimmung gelangenden Gase nicht mehr vor, auch wird ihr schädigender Einfluß durch die oxydierende Chloratlösung bald wieder behoben. Über die Hemmung durch Kohlenoxyd wird weiter unten berichtet werden.

Datum	Zusammensetzung des Gases in ccm	Temperatur	Anfangs-volumen	Volumen in ccm nach				
				5 Min.	10 Min.	15 Min.	20 Min.	3 Stdn.
10. 3. 16	82.4 N_2 15.7 H_2	20.4°	98.1	—	82.6	—	82.6	—
10. 3. 16	71.8 » 24.5 »	22.8°	96.3	—	72.1	72.1	—	—
11. 3. 16	79.8 » 19.2 »	21.3°	99.0	—	80.4	—	80.4	—
11. 3. 16	57.6 » 39.4 »	21.6°	97.0	—	58.0	—	58.0	—
11. 3. 16	57.4 » 38.6 »	22.2°	96.0	59.0	57.4	57.4	—	—
11. 3. 16	79.9 » 16.1 »	22.5°	96.0	—	81.2	—	81.2	—
15. 3. 16	58.0 » 37.6 »	21.6°	95.6	—	57.8	—	57.8	—
15. 3. 16	55.8 » 41.0 »	22.4°	96.8	—	56.0	55.8	55.8	—
15. 3. 16	57.8 » 42.2 »	22.8°	100.0	59.6	58.5	58.6	58.5	58.5
16. 3. 16	Reines Methan	23.7°	88.2	—	88.4	—	88.4	88.3
17. 3. 16	62.7 CH_4 33.3 »	22.8°	96.0	62.9	62.4	62.4	62.4	—
17. 3. 16	44.0 N_2 53.2 »	23.7°	97.2	46.2	43.9	43.9	—	—
17. 3. 16	85.6 » 13.0 »	23.7°	98.6	86.4	86.0	86.0	—	—
18. 3. 16	62.5 CH_4 34.9 »	24.3°	97.4	—	62.8	—	62.7	—
18. 3. 16	85.7 N_2 11.7 »	24.3°	97.4	—	86.1	—	86.3	—
18. 3. 16	59.1 » 35.9 »	24.7°	95.0	—	59.6	—	59.4	—
18. 3. 16	Reiner Wasserstoff	24 7°	100.0	—	10.8	—	5.0	0.3
25. 3. 16	87.0 N_2 15.0 H_2	22.5°	102.0	—	87.4	—	87.2	—
28. 3. 16	45.0 CO_2 47.0 »	22.0°	92.0	—	—	—	0.4	} nicht
29. 3. 16	51.3 » 45.7 »	24.2°	97.0	—	—	—	0.6	} brennbar
27. 4. 16	80.0 N_2 20.0 »	23.0°	100.0	—	90.2	—	84.0	80.0
1. 5. 16	81.6 » 18.6 »	22.6°	100.2	—	81.8	—	81.6	81.6
9. 5. 16	78.0 » 17.2 »	22.8°	95.2	—	77.7	—	77.8	—
9. 5. 16	81.0 » 18.0 »	23.1°	99.0	—	81.0	—	81.0	—
22. 5. 16	78.8 » 21.0 »	20.2°	99.8	—	80.2	—	80.0	—
22. 5. 16	80.0 » 18.0 »	20.0°	98.0	—	80.2	—	80.1	—
6. 6. 16	Reiner Wasserstoff	21.0°	97.2	—	15.6	—	7.4	—

Um die von der Bicarbonatlösung abgegebene Kohlensäure zu beseitigen, wird das Sperrwasser der Bürette 5—10 % ätzalkalisch gehalten.

Ausdrücklich muß noch betont werden, daß dem Gas kein Sauerstoff zugemischt werden darf, weil dieser an dem Platin-Palladiumkontakt sofort vom Wasserstoff verbraucht wird und so ebenfalls eine Volumenverminderung bewirkt, die sich zu der vom Wasserstoff herrührenden hinzuaddiert, wodurch das Resultat mehrdeutig wird.

Als Beleg für die Brauchbarkeit der Chloratpipette diene die vorstehende Zusammenstellung der Ergebnisse, wie sie mit einer zuvor schon monatelang gebrauchten Pipette erzielt wurden.

Aus dieser Zusammenstellung ergibt sich, daß die Chloratpipette Gemische von Wasserstoff mit nicht weniger als 40 % Stickstoff binnen 5—10 Minuten in Bezug auf den Wasserstoff vollkommen absorbiert und so eine überaus schnelle und sichere Wasserstoffbestimmung ermöglicht, auch wenn man fünf solcher Analysen unmittelbar hintereinander ausführt. Dabei ist ihre Haltbarkeit außerordentlich hoch, was leicht verständlich wird, wenn man bedenkt, daß die in der Flüssigkeit vorhandenen 35 g Natriumchlorat genügen, um 22 l Wasserstoffgas zu Wasser zu oxydieren. Bis jetzt ist eine Abnahme der Wirksamkeit bei dieser Pipette und bei den in derselben Weise beschickten anderen Chloratpipetten im Laufe von mehr als 100 Analysen nicht beobachtet worden.

Eine vorübergehende Verminderung der Wirksamkeit tritt nur nach sehr lange währendem Nichtgebrauch ein, wie die Analyse vom 27. 4. 16 zeigt. Sie beruht darauf, daß in der langen Ruhezeit durch die aktivierte Chloratlösung der Palladium-Platinkontakt mit einer gegen den Wasserstoff wenig wirksamen Oxydschicht bedeckt wurde. Diese verschwindet beim Gebrauch wieder und damit kehrt die frühere Geschwindigkeit der Wasserstoffoxydation zurück. Binnen wenigen Minuten kann man diese Hemmung beseitigen durch Einfüllen von reinem Wasserstoff, der vermöge seiner hohen Konzentration die Oxydschicht so schnell reduziert, daß er bis auf die Grenzen der Meßbarkeit mit derselben Schnelligkeit oxydiert wird, als bei der in normalem Gange gehaltenen Pipette.

Methan stört auch bei sehr bedeutender Konzentration die Wasserstoffbestimmung nicht; denn es wird selbst nicht angegriffen und verzögert auch die Geschwindigkeit der Wasserstoffoxydation keineswegs (siehe Analyse 16. 3. 16 ff.).

Reiner Wasserstoff verschwindet mit der ganz erstaunlichen Geschwindigkeit von 80—90 ccm in 10 Minuten, was um so inter-

essanter ist, als ja durch die Gegenwart von Wasser die Temperatur ganz nahe an der Zimmertemperatur gehalten wird. Dennoch eignet sich diese Pipette nicht ohne weiteres für genaue Analysen von Gasen mit 90 und mehr Volumprozenten Wasserstoff; denn nachdem die Hauptmenge des Wasserstoffs aufgenommen worden ist, braucht der Rest noch 30—50 Minuten zur vollständigen Absorption. Diese Frist ist aber bei Analysen von hochprozentigem Wasserstoff, wie sie bei der Untersuchung von Ballongasen in größter Zahl vorgenommen werden müssen, für praktische Anforderungen zu groß. Doch gelingt es leicht, diesen Mangel zu beseitigen.

Der Grund dafür, daß die letzten Anteile des reinen Wasserstoffs so langsam oxydiert werden, liegt in der Verminderung der wirksamen Oberfläche, die naturgemäß eintreten muß, weil mit der Abnahme des Gasvolumens die Flüssigkeit an Stelle des Gases tritt und so die freie Oberfläche der Röhren immer mehr von der Lösung bedeckt wird. Ist verhältnismäßig viel Stickstoff (40 und mehr Prozent) zugegen, so bleibt der Gasraum groß genug, um eine genügend große Oberfläche der Röhren von der Flüssigkeit frei zu halten, so daß die letzten Reste von Wasserstoff schnell oxydiert werden können.

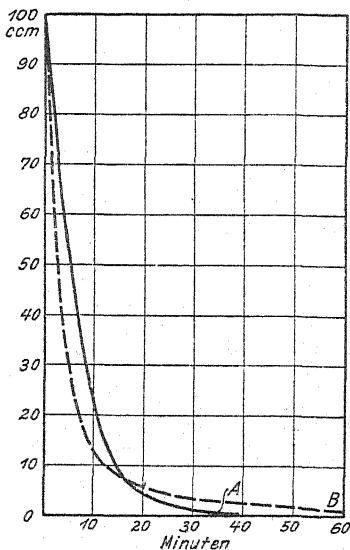
Dasselbe erreicht man nun durch Zumischen von 40—50 Volumprozenten Kohlendioxyd zu dem Wasserstoff, wie die Analyse vom 28. 3. 16 lehrt. Saugt man dann das Gas in eine mit verdünnter Kalilauge gefüllte Bürette oder führt man dieses in eine Absorptionspipette für Kohlensäure über, so wird die Kohlensäure wieder weggenommen und man hat in 10—20 Minuten auch die Bestimmung von hochprozentigem Wasserstoffgas erledigt.

Will man den Zusatz von Kohlendioxyd zum wasserstoffreichen Gas vermeiden, so muß man von vornherein dafür sorgen, daß auch den letzten Gasresten im obersten Teil der Absorptionspipette noch eine möglichst große wirksame Oberfläche geboten wird. Dies erreicht man teilweise dadurch, daß man die platinierten Röhren so hoch stellt, daß sie die obere Wölbung der Pipette berühren und weiterhin vollständig dadurch, daß auch die Glaswand des Gefäßes am obersten Ablauf der Kuppe mit einem dünnen Überzug von Palladium überzogen wird. Hierzu braucht man nur in die mit den Stäben und Röhren gefüllte Pipette vor dem Einfüllen der aktivierten Chloratlösung in umgekehrter Stellung, also mit dem Gasableitungsrohr nach unten 5 ccm einer einprozentigen Palladiumchlorürlösung einzusaugen, den Ablauf verschließen und dann durch gelindes Erwärmen die Palladiumchlorürlösung eindampfen und auf 300—350° zu erhitzen. Dann scheidet sich an der Glaswand der obersten

Kuppe[1]) so viel Palladium ab, daß auch diese bei der Beseitigung der letzten Spuren von Wasserstoff mitwirkt.

Bei dieser Anordnung erreicht man die vollständige Oxydation von 99-prozentigem Wasserstoff in 30—40 Minuten auch ohne den Zusatz von Kohlendioxyd.

Am deutlichsten sieht man den Einfluß, den die Art der Verteilung des Palladiums ausübt, an den graphisch dargestellten Messungsergebnissen zweier Pipetten. Die auf den Ordinaten befindlichen Zahlen bedeuten die in den auf der Abszissenachse eingetragenen Zeiten noch vorhandenen ccm Wasserstoff, dessen Anfangsvolumen zur Zeit $t = 0$ 100 ccm war.

Die glatt gezeichnete Kurve *A* entspricht einer in der zuletzt angegebenen Weise oben palladinierten Pipette. Sie zeigt, daß nach 10 Minuten nur noch 21 ccm, nach 20 Minuten 4 ccm, nach 30 Minuten 1 ccm vorhanden waren und daß nach 40 Minuten die Absorption zu Ende gelangte. Die gestrichelte Kurve *B* entspricht einer Pipette, die nach der früher[2]) gegebenen Vorschrift beschickt war und dieselbe Menge Palladium, Platin usw. enthielt. Man sieht, daß die anfängliche Geschwindigkeit von *B* größer ist als von *A*, weil das Palladiumoxyd auch die tieferen Teile der Röhren bedeckt. Beim Nachsteigen der Flüssigkeit infolge der Wasserstoffabsorption werden aber diese unteren Teile bedeckt und ausgeschaltet, so daß dann nur noch die obersten Stellen der Röhren und die Kuppe der Pipette wirken können. Hier kommt dann die Überlegenheit von *A* zur Geltung, weil das Palladium vollkommener auf die obersten Teile konzentriert ist.

Allerdings nimmt eine Wasserstoffbestimmung nach unserer Methode, namentlich bei sehr hohen Wasserstoffkonzentrationen, etwas mehr Zeit (ungefähr 20—30 Minuten) in Anspruch, als wenn man wie bisher den Wasserstoff nach Zumischen von überschüssiger Luft mit der Palla-

---

[1]) besonders sicher dann, wenn man diesen Teil der Pipette vorher mit etwas Flußsäure angeätzt hat.

[2]) B. 48, 1585 [1915].

diumasbest-Capillare verbrennt, aber man kann gleichzeitig, wie es die Praxis erfordert, eine größere Anzahl von Analysen neben einander ausführen, weil die Chloratpipette keine weitere Handhabung erfordert als das Überführen des Gases in die Pipette und das Zurücksaugen in die Meßbürette. Auch wird der schließlich noch auf Methan zu prüfende Gasrest nicht verdünnt, da man weder Sauerstoff noch Luft zur Oxydation des Wasserstoffs braucht, und so die Genauigkeit der Methanbestimmung erhöht. Schließlich ist noch zu erwähnen, daß die Bestimmung von Wasserstoff neben erheblichen Mengen Methan mittels der Palladiumasbest-Capillare eine sehr sorgfältige Innehaltung der Temperatur erfordert; denn sowie der Palladiumasbest aufglüht, was bei einigermaßen schnellem Durchtreiben des Gas-Luftgemisches sehr oft geschieht, verbrennt auch das Methan. Diese nur von einem geübten Analytiker zu vermeidende Schwierigkeit fällt bei Anwendung der Chloratpipette natürlich fort, da man ja stets bei Zimmertemperatur arbeitet.

Bestimmung von Wasserstoff mit der Chlorat-Pipette in Kohlenoxyd-haltigen Gasen.

Nach dem Vorausgehenden bietet die volumetrische Bestimmung von Wasserstoff im Gemisch mit Stickstoff und Methan oder auch von praktisch reinem Wasserstoff mit der nach Vorschrift beschickten Chloratpipette keine Schwierigkeiten und sie ist ebenso leicht und genau auszuführen als eine Sauerstoffbestimmung auf dem Wege der Absorption in einer Hempelschen Pipette. Doch treten Störungen ein, wenn man im Laufe der vorausgehenden Behandlung des Gases nach dem analytischen Gang der Gasanalyse das Kohlenoxyd nicht vollkommen entfernt hat, indem schon sehr geringe Mengen von Kohlenoxyd wie 0.2 % die Geschwindigkeit der Wasserstoffoxydation außerordentlich verlangsamen.

Dieser hemmende Einfluß des Kohlenoxydes ist so stark, daß man mit der Chloratpipette noch die letzten Spuren von Kohlenoxyd in einem wasserstoffhaltigen Gasgemisch an der Verzögerung nachweisen kann, welche die Wasserstoffoxydation erleidet.

Die folgende Abhandlung gibt über diese Erscheinung genaueren Aufschluß. Hier kommt es zunächst darauf an, diese Störung zu beseitigen, da ja die Mehrzahl der Wasserstoff-Industriegase auch namhafte Mengen Kohlenoxyd enthält.

Man sollte zunächst annehmen, daß die Störungen der Wasserstoffbestimmungen durch das Kohlenoxyd beim Innehalten des vorschriftsmäßigen Ganges der Gasanalyse wegfallen, weil man ja vor der Wasserstoffbestimmung das Kohlenoxyd durch salzsaure oder am-

moniakalische Kupferchlorürlösung entfernen muß. Die Erfahrung lehrt aber, daß diese Absorptionsmittel ihren Zweck nur sehr unvollkommen erfüllen. Denn es bildet sich nur eine lockere Anlagerungsverbindung zwischen dem Kohlenoxyd und dem Kupferchlorür, die auch bei Zimmertemperatur und in Lösung schon einen merklichen Dissoziationsdruck besitzt. H. Drehschmidt[1]) hat gezeigt, daß beim Schütteln einer Lösung, die irgendwie erhebliche Mengen von Kohlenoxyd aufgenommen hat, dieses Gas an eine kohlenoxydfreie Atmosphäre wieder abgegeben wird.

Deshalb empfiehlt W. Hempel[2]), zur Absorption von Kohlenoxyd zwei Pipetten anzuwenden, von denen die eine schon gebrauchte, die andre ganz wenig benutzte Kupferchlorürlösung enthält.

Wir fanden, daß man bei dieser Anordnung zwar ziemlich bald Volumkonstanz erreicht, daß aber dann immer noch 0.1—0.2 ccm Kohlenoxyd im Gasraume verbleiben, die nachher die Oxydation des Wasserstoffs beträchtlich verlangsamen. Noch größer wird der Fehler in der Kohlenoxydbestimmung und die Hemmung, wenn die zweite Kupferchlorürlösung (gleichgültig ob salzsauer oder ammoniakalisch) nicht ganz frisch ist, eine Bedingung, die bei der Erledigung vieler Analysen recht lästig empfunden wird.

Die Empfindlichkeit unserer Chloratpipette gegen einen Kohlenoxydgehalt des auf Wasserstoff zu untersuchenden Gases kann auf den ersten Blick hin als ein Nachteil angesehen werden, besonders deswegen, weil die bisher übliche Bestimmung des Wasserstoffs durch Oxydation am Palladiumasbest bei 200° viel weniger unter der Gegenwart geringer Kohlenoxydmengen leidet. Sie hat aber den unseres Erachtens sehr großen Nutzen, daß sie zur wirklich vollständigen Entfernung des Kohlenoxydes zwingt, ehe man zur Bestimmung von Wasserstoff und Methan weiterschreitet. Begnügt man sich, wie es zumeist geschieht, mit den scheinbar befriedigenden Kohlenoxydbestimmungen, die man in einer salzsauren oder ammoniakalischen Kupferchlorürlösung erreicht, so kann das Kohlenoxyd später einen Methangehalt des Gasrestes vortäuschen, indem es gleich diesem bei der schließlichen Verbrennung als Kohlendioxyd zum Vorscheine kommt. Bei Verwendung der Chloratpipette zur Bestimmung des Wasserstoffs ist dieser Irrtum ausgeschlossen, weil die auffallende Verlangsamung der Reaktion durch das Kohlenoxyd dessen Gegenwart unverkennbar offenbart.

---

[1]) B. **20**, 2344, 5752 [1887]; **21**, 2158 [1888].

[2]) Gasanalytische Methoden, 3. Aufl. (Braunschweig, Vieweg & Sohn), S. 185.

Da man aber auch mit zwei Kupferchlorürpipetten die vollständige Absorption des Kohlenoxydes meist nicht erreicht, muß nach einem Mittel gesucht werden, das auch die letzten Spuren dieses Gases sicher entfernt.

Zu diesem Zwecke haben wir besondere Versuche angestellt, die im folgenden Abschnitte beschrieben werden.

Oxydation von Kohlenoxyd zu Kohlendioxyd bei gewöhnlicher Temperatur.

Mitbearbeitet von Hrn. Gerhard Schmitt.

Nach Berthelot[1]) reduziert Kohlenoxyd eine ammoniakalische Silbersalzlösung schon bei Zimmertemperatur, aber die Geschwindigkeit ist nach unsern Versuchen viel zu gering, als daß sie hier in Betracht käme. Denn eine Lösung von 15 g Silbernitrat, 25 ccm konzentriertem Ammoniak in 200 ccm Wasser nimmt in einer Hempelschen Absorptionspipette an reinem Kohlenoxyd in je 10 Minuten nur 0.3/0.16/0.15/0.14 ccm fort, indem sie dieses zu Kohlensäure oxydiert.

Nach V. Meyer[2]) und v. Recklinghausen absorbiert eine mit Schwefelsäure angesäuerte Kaliumpermanganatlösung Kohlenoxyd, indem gleichzeitig Sauerstoff entwickelt wird, was Engler[3]) und Wild auf intermediäre Superoxydbildung zurückführen.

Wir fanden, daß auch diese Oxydation des Kohlenoxydes für praktische Zwecke viel zu langsam erfolgt, daß man sie aber durch Zusatz von metallischem Silber ganz bedeutend steigern kann.

Man tränkt zu diesem Zwecke Stücke aus porösem Ton oder Röhren aus diesem Material mit einer 10-prozentigen Silbernitratlösung, trocknet und glüht in reduzierender Atmosphäre, bis alles Nitrat zu metallischem Silber zersetzt ist. Diese Stücke oder Röhren füllt man, gemischt mit Flittern von echtem Blattsilber, in eine Hempelpipette und saugt diese mit einer Lösung von 5 g Kaliumpermanganat und 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure auf 300 ccm Wasser voll.

Diese Pipette oxydiert von reinem Kohlenoxyd in 10 Minuten durchschnittlich 10 ccm Kohlenoxyd, von reinem Wasserstoff in derselben Zeit 2—3 ccm, und sie nimmt die letzten Spuren Kohlenoxyd aus einem mit der Kupferchlorürpipette vorbehandelten Gasgemisch binnen 30 Minuten so vollkommen weg, daß danach die Chloratpipette dem Wasserstoff gegenüber ihre volle Wirksamkeit entfaltet. Man könnte also auf diese Weise die oben besprochene Störung (durch die im Gase verbliebenen Kohlenoxydreste) beheben, nur müßte man

[1]) A. ch. [6] **24**, 132. [2]) B. **29**, 2549 [1896]. [3]) l. c. **30**, 1669 [1897].

die in der Silber-Permanganat-Pipette eintretende Volumenverminderung nach Abzug von 0.2 ccm Kohlenoxyd, die erfahrungsgemäß vom Kupferchlorür nicht mehr aufgenommen werden, als absorbierten Wasserstoff dem schließlich in der Chloratpipette gemessenen Wasserstoff hinzuzählen, weil ja die Permanganatpipette auch schon merklich Wasserstoff oxydiert.

Störenderweise wird aber aus dem Permanganat gasförmiger Sauerstoff frei, den man vor der Behandlung des Gasrestes in der Chloratpipette fortnehmen muß, da er sich in dieser auch an der Oxydation des Wasserstoffs beteiligt und somit die abzulesende Volumenverminderung in nicht kontrollierbarer Weise beeinflußt.

Aus diesem Grund entschlossen wir uns, nach einem andern Oxydationsmittel für Kohlenoxyd zu suchen, das keinen freien Sauerstoff abgibt.

Nach Ludwig[1]) wird Kohlenoxyd durch eine mäßig konzentrierte Chromsäurelösung schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich rasch zu Kohlensäure oxydiert, und er gründete hierauf ein Verfahren zur Trennung von Wasserstoff und Methan. Allein die so erzielten Reaktionsgeschwindigkeiten befriedigen die Ansprüche der technischen Gasanalyse keineswegs. Wir konnten aber durch Zusatz von Quecksilberchromat die Leistungsfähigkeit gegenüber dem Kohlenoxyd so weit steigern, als dies unser Zweck erforderte.

Man füllt eine tubulierte Hempel-Pipette mit Scherben von porösem Ton, bringt auf diese 10 ccm einer Paste von frisch gefälltem Quecksilberoxyd und füllt dann die Lösung von 25 g Chromsäureanhydrid in 250—300 ccm Wasser nach, so daß das Mercurichromat möglichst im oberen Teile der Pipette, da wo das Gas eintreten soll, die Tonscherben bedeckt.

Diese Pipette oxydiert in je 10 Minuten 15—20 ccm Kohlenoxyd zu Kohlendioxyd, so daß 100 ccm Kohlenoxyd in 1 Stunde beseitigt sind. Von reinem Wasserstoff werden für je 10 Minuten 0.9—1 ccm zu Wasser oxydiert, ohne daß nachweisbare Mengen von gasförmigem Sauerstoff auftreten. Reines Methan wird binnen 1—2 Stunden nicht merklich angegriffen, was natürlich von großer Wichtigkeit ist, weil ja dieses Gas erst nach dem Wasserstoff bestimmt werden soll.

Damit ist nun der Weg gefunden, auf dem man die letzten Reste Kohlenoxyd, die der Absorption von seiten der Kupferchlorürpipette entgehen, wegnehmen kann, um für Wasserstoff und dann für Methan richtige Werte zu erhalten.

---

[1]) A. 162, 47.

Gang der Analyse von Gemischen aus Kohlenoxyd, Wasserstoff und Methan, wie solche nach der Absorption von Kohlensäure, Sauerstoff und ungesättigten Kohlenwasserstoffen hinterbleiben.

Man läßt das Gas in einer möglichst frischen Salzsäure- oder Ammoniak-Kupferchlorür-Pipette bis zur Volumkonstanz verweilen: Volumenabnahme = CO. Den Rest hält man 30—45 Minuten lang in der Quecksilberchromat-Pipette: Volumenabnahme = 0.2 ccm CO + Wasserstoff (1). Dann wird in der Chlorat-Pipette bis zur Volumkonstanz behandelt: Volumenabnahme = Wasserstoff (2). Durch Addition von (1) und (2) erhält man die Wasserstoffmenge des angewendeten Gases.

Es hinterbleiben Stickstoff und Methan, von denen letzteres nach Zumischen von Sauerstoff in der Drehschmidtschen Capillare verbrannt wird.

Analysen:

I.	Angewandte ccm . . .	CO 13.5	H_2 80.0	N_2 2.0
	Gefundene » . . .	» 13.2	» 80.2	» 2.2
II.	Angewandte ccm . . .	CO 35.7	H_2 62.8	
	Gefundene » . . .	» 35.9	» 63.0	
III.	Angewandte ccm . . .	CO 41.8	H_2 54.6	
	Gefundene » . . .	» 41.6	» 54.8	
IV.	Angewandte ccm . . .	CO 25.7	H_2 67.5	
	Gefundene » . . .	» 25.9	» 67.3	
V.	Angewandte ccm . . .	CO 25.5	H_2 66.3	
	Gefundene » . . .	» 25.6	» 66.0	

Man kann demnach in der angegebenen Weise auch in kohlenoxydhaltigen Gasen den Wasserstoff mit der Chlorat-Pipette genau bestimmen, wenn man an Stelle der von Hempel vorgeschriebenen zweiten Kupferchlorür-Pipette die Quecksilberchromat-Pipette einschaltet.

Da wir, wie oben ausführlich mitgeteilt worden ist, durch die vom Kohlenoxyd in der Chlorat-Pipette verursachte Störung gezwungen wurden, nach rasch wirkenden Oxydationsmitteln für dieses Gas zu suchen, haben wir umfangreiche Versuche in dieser Richtung angestellt, die über den hier gegebenen Zweck hinausgehend, die schnelle Beseitigung dieses giftigen Gases aus der Atmungsluft ermöglichen sollen, können aber unter den jetzigen Umständen nicht darüber berichten. Für die oben gestellte, lediglich analytische Aufgabe genügt, wie gezeigt wurde, die Quecksilberchromat-Pipette vollkommen. Man kann ihre Wirksamkeit noch beträchtlich steigern, wenn man sowohl die Menge des Quecksilberoxydes als der Chromsäure erhöht.

Die Herstellung der hier beschriebenen Apparate hat die Gesellschaft Ados, Aachen, übernommen.

179. K. A. Hofmann und Helge Schibsted: Die Hemmung der Wasserstoff-Oxydation in der Chlorat-Pipette durch Kohlenoxyd, ein Beitrag zur Kenntnis der Kontaktgifte.

[Mitteilung aus dem Anorganisch-chemischen Laboratorium der kgl. Technischen Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 22. Juni 1916.)

In der vorausgehenden Mitteilung ist hervorgehoben worden, daß die Geschwindigkeit, mit der Wasserstoff in der Chloratpipette oxydiert wird, in Gegenwart von Kohlenoxyd außerordentlich herabsinkt, weshalb man vor der Wasserstoffbestimmung das Kohlenoxyd sorgfältiger als bisher meist üblich war, entfernen muß. Diese auch im Interesse der genauen Methanbestimmung unerläßliche Forderung wird am besten erfüllt durch Einführen des aus der Kupferchlorürpipette kommenden Gases in eine Quecksilberchromatpipette, durch die auch die letzten Spuren Kohlenoxyd unter Oxydation zu Kohlendioxyd beseitigt werden.

Wenn somit der störende Einfluß des Kohlenoxyds auf die Wasserstoffbestimmung beseitigt ist und für die vollständige Analyse von Wasserstoff-Kohlenoxyd-Gasen nicht mehr in Betracht kommt, so bietet doch die in Rede stehende Erscheinung an sich Interesse, weil sie in das Gebiet der für die neuere Wissenschaft und Technik hochwichtigen Katalyse gehört und ein charakteristisches Beispiel von Kontaktvergiftung gibt, deren Bedeutung zuerst von Bredig[1]) nachdrücklich betont wurde.

Wir haben deshalb die antikatalytische Wirkung des Kohlenoxyds auf die Chloratpipette näher untersucht und berichten im Folgenden über unsere Ergebnisse.

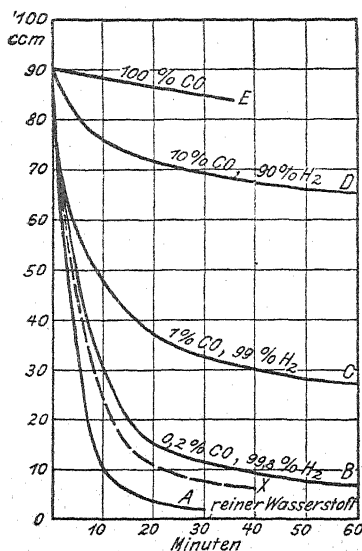
Um die wenig übersichtliche, bloß zahlenmäßige Wiedergabe der Messungen zu vermeiden, wurde die graphische Darstellungsweise angewendet, bei der die Geschwindigkeit der Reaktion sich ohne weiteres nach der Größe des Winkels beurteilen läßt, den die Kurve im gegebenen Zeitpunkt mit der Abszissenachse bildet. Die Messungen wurden von 5 zu 5 Minuten vorgenommen, indem das Gas aus der Pipette in die Meßbürette zurückgesaugt wurde.

Zeichnung I läßt den hemmenden Einfluß des Kohlenoxyds auf die Oxydation des Wasserstoffs in der Chloratpipette auf das deutlichste erkennen.

---

[1]) Bredig, Anorganische Fermente (Leipzig 1900) und Ph. Ch. 37, 1 [1901].

Die Ordinaten bedeuten die jeweils noch vorhandenen ccm des Gases, die Abszissen die seit Beginn der Reaktion in der Chloratpipette verstrichene Anzahl der Minuten.

Man sieht an *E* zunächst, daß reines Kohlenoxyd in der Chloratpipette wenn auch langsam, so doch dauernd oxydiert wird und daß eine vollständige Lähmung der Katalyse nicht eintritt. Ergänzend ist beizufügen, daß über den Bereich der obigen Kurven hinaus auch nach mehr als 48 Stunden das Kohlenoxyd weiter oxydiert wird. Die Geschwindigkeit der Oxydation hängt wesentlich davon ab, ob wie bei *E* das Gas von 5 zu 5 Minuten in die Meßbürette zurückgesaugt und dabei der Platin-Palladiumkontakt immer wieder mit der aktivierten Chloratlösung überspült wurde, oder ob das Gas längere Zeit hindurch, nämlich 10 Stunden lang, ruhig über dem Kontakt stand. Im ersteren Fall beträgt, wie aus *E* ersichtlich, die Geschwindigkeit 2 ccm in 10 Minuten, im letzteren nur 0.14 ccm in 10 Minuten.

Tafel I.

Obwohl demnach das reine Kohlenoxyd selbst in der Chloratpipette anhaltend oxydiert wird, genügt doch, wie die Zeichnung lehrt, ein Gehalt von nur 0.2 % CO im Wasserstoff, um dessen Oxydation dauernd (wie besondere Versuche ergaben, auch nach 1/2 Stunden noch merklich) zu hemmen.

Nach der Kurve *E* für reines Kohlenoxyd mußte binnen 30 Minuten schon viel mehr Kohlenoxyd oxydiert sein, als die Gase der Kurven *C* und *B* anfangs überhaupt enthielten. Trotzdem zeigen *C* und *B* noch nach viel längerer Zeit die auffallende Hemmung der Oxydationsgeschwindigkeit des Wasserstoffs. Es bleibt also das Kohlenoxyd in Gegenwart des Wasserstoffs viel länger erhalten, als es für sich allein am Kontakt beständig ist.

Der Grund hierfür liegt in der Verminderung der Konzentration des Kohlenoxyds im Gasraum durch den Wasserstoff, so daß die vom wirksamen und die Oxydation vermittelnden Platin-Palladiumkontakt jeweils adsorbierte Kohlenoxydmenge um so kleiner ist, je geringer die Konzentration des Kohlenoxyds im Gasraum ist. Oxydiert und

damit ausgeschaltet wird nur das jeweils am Platin-Palladiumkontakt adsorbierte Kohlenoxyd. Das Gleiche gilt natürlich auch für den Wasserstoff.

Da somit nur ein Bruchteil des im Gasraum vorhandenen Kohlenoxyds am Platin-Palladiumkontakt adsorbiert ist und doch die hemmende Wirkung des Kohlenoxyds schon bei 0.2 % im Gasraum sehr merklich ist, siehe Kurve *B*, so ergibt sich daraus, daß ganz außerordentlich kleine Mengen Kohlenoxyd am Kontakt adsorbiert, dessen die Oxydation des Wasserstoffs vermittelnde Wirkung beeinträchtigen.

Man besitzt demnach in der Chlorat-Pipette ein Mittel, das mit außerordentlicher Schärfe kleinste Mengen Kohlenoxyd erkennen und wie die Kurve *X* zeigen soll, auch bestimmen läßt.

Die gestrichelte Kurve *X* gibt nämlich den Verlauf der Absorption von anfänglich reinem Wasserstoff, der aber vor der Einführung in die Chloratpipette 30 Minuten lang über einer schon mehrfach zur Absorption von Kohlenoxyd gebrauchten salzsauren Kupferchlorürlösung gestanden hatte.

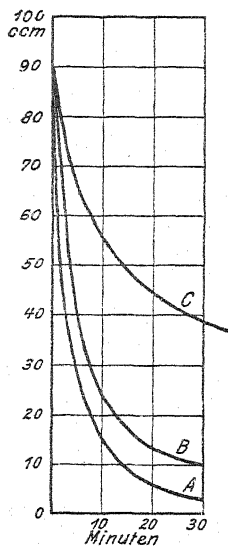
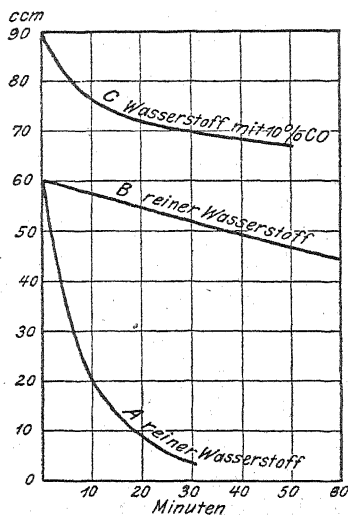
Durch Vergleich von *X* mit *A* und *B* findet man, daß der Wasserstoff aus der Kupferchlorürlösung Kohlenoxyd aufgenommen hat und zwar etwas mehr als 0.1 %.

Wenn aber das Kohlenoxyd aus dem Kupferchlorür heraus in den Wasserstoff übertritt, so ergibt sich daraus, daß Kupferchlorür nur ein näherungsweise brauchbares Absorptionsmittel für Kohlenoxyd ist.

Besonders deutlich ergibt sich dies aus dem Folgenden:

Die Zeichnung II gibt in der Kurve *A* die Aufnahme von reinem Wasserstoff in einer Chloratpipette wieder. Die Kurve *B* wurde mit Wasserstoff erhalten, der anfangs 10 % Kohlenoxyd enthielt, dann mittels zweier Salzsäure-Kupferchlorür-Pipetten, von denen die letzte ganz neu gefüllt war, vom Kohlenoxyd tunlichst befreit worden war. Man sieht, daß auch durch zweimalige Behandlung mit Kupferchlorür die letzten Reste Kohlenoxyd nicht ganz verschwinden, denn die Kurve *B* verläuft merklich flacher, d. h. die Absorption merklich langsamer als bei *A*.

Kurve *C* bezieht sich auf Wasserstoff vom anfänglichen Kohlenoxydgehalt = 10 %, der bis zur merklichen Volumkonstanz in einer schon gebrauchten Kupferchlorürpipette behandelt worden war. Man sieht, daß diese Absorption nur sehr unvollkommen war, denn *C* erreicht die Abszisse, d. h. den Zeitpunkt der vollkommenen Wasserstoffabsorption erst nach Stunden.

Die Hemmung der Wasserstoffoxydation in der Chloratpipette durch das Kohlenoxyd gehört zweifellos in das Gebiet der Vergiftungserscheinungen, die Bredig[1]) an den katalytischen Wirkungen

Tafel II.

Tafel III.

der Platinmetalle aufgefunden hat. Insonderheit wies er an dem Beispiel der Wasserstoffsuperoxyd-Zersetzung nach, daß Kohlenoxyd ein typisches Kontaktgift ist. In unserem Fall kann man dies besonders deutlich machen, wenn man das 10-prozentige kohlenoxydhaltige Gas aus der Chloratpipette zurücksaugt und dann sofort danach reinen Wasserstoff in die Chloratpipette einfüllt.

Man sieht aus der folgenden Tafel III Kurve *B*, daß die Geschwindigkeit für die Oxydation von reinem Wasserstoff sehr stark gehemmt bleibt und fast parallel verläuft mit der Kurve *C*, die sich auf Wasserstoff mit 10-prozentigem Kohlenoxyd bezieht.

Läßt man aber die Pipette nach der Wasserstoff-Kohlenoxydbeladung eine halbe Stunde lang mit der Chloratflüssigkeit bedeckt stehen, so zeigt danach reiner Wasserstoff die vollkommen normale Oxydationsgeschwindigkeit der Kurve *A*. Durch die osmiumhaltige Chloratlösung wird also das Kohlenoxyd vom Platin-Palladiumkontakt weggenommen und dieser wirkt dann ebenso rasch wie zuvor.

Die Chlorat-Pipette wird demnach durch Kohlenoxyd nur vorübergehend gehemmt, sie erholt sich aber nach

[1]) Ph. Ch. 37, 1 [1901].

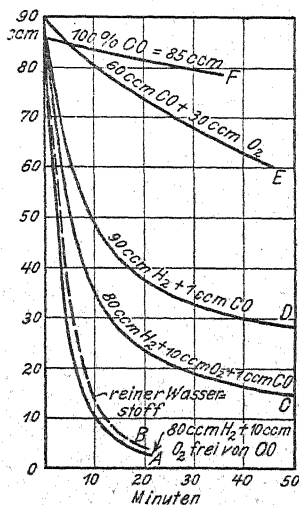
kürzester Zeit von selbst wieder und erleidet keinen dauernden Schaden.

Wie außerordentlich gering die Mengen Kohlenoxyd sind, die bereits merklich hemmend wirken, folgt zum Teil schon aus Tafel I, wo 0.2 % Kohlenoxyd schon eine sehr deutliche Verzögerung bewirken. Die Empfindlichkeit des Platin-Palladium-Kontaktes ist aber in Wirklichkeit noch viel größer, als es hiernach scheinen möchte, denn es läßt sich zeigen, daß auch bei so geringem Kohlenoxydgehalt des Gases nur ein Teil auf dem Kontakt adsorbiert wird und dort lähmend wirkt, während noch wesentliche Mengen in dem Gasraum bei dem Wasserstoff verbleiben.

Um dies nachzuweisen, braucht man nur das Gas nach 20 Minuten langem Verweilen in der Chloratpipette in eine ebensolche zweite überzuführen und man findet auch dann noch die Geschwindigkeit wesentlich verzögert.

Dies geht aus Tafel IV hervor, in der Kurve *C* zeigt, daß in einer frischen Kupferchlorürpipette das Kohlenoxyd binnen 20 Minuten scheinbar vollkommen absorbiert wird, während Kurve *B'* beweist, daß doch noch Kohlenoxyd im Gas geblieben ist und die Wirkung der ersten Chloratpipette hemmt. Kurve *B''* ergibt, daß die geringen Mengen Kohlenoxyd, wie sie aus der Kupferchlorürpipette in die Chloratpipette I übertraten, dort auch nach 20 Minuten langem Verweilen nicht vollkommen festgehalten werden; denn der Verlauf von *B''* ist viel flacher als der der normalen Wasserstoffoxydation, wie sie in Kurve *A* angegeben ist.

Tafel V.

Bleibt aber das Gas in Chloratpipette I nicht 20, sondern 60 Minuten lang, dann nimmt die Wasserstoffoxydation in der Chloratpipette II fast ganz normalen Verlauf, ein Beweis dafür, daß binnen 60 Minuten das Kohlenoxyd durch Adsorption und Oxydation ganz in der Chloratpipette I aufgenommen worden ist.

Um die hemmende Wirkung des Kohlenoxyds zu verstehen, muß man sich vor allem darüber klar sein, daß bei normalem Verlauf der Wasserstoffoxydation in der Chloratpipette nicht der gasförmige Wasserstoff, sondern nur der am Platin-Palladium-Kontakt adsorbierte oder,

wie man sich in der Sprache der Elektrochemie ausdrückt, der »metallisierte« Wasserstoff der Oxydation von seiten der Osmium-Chloratlösung unterliegt. Dies folgt ohne weiteres aus dem schon früher erbrachten Nachweis, daß für die Geschwindigkeit der Wasserstoffoxydation bei gleichbleibender Zusammensetzung der Flüssigkeit nicht die Oberfläche der Flüssigkeit, sondern nur die Oberfläche der mit Platin und fein verteiltem Palladium bedeckten Röhren zur Geltung kommt.

Die Hemmung durch das Kohlenoxyd könnte nun darin bestehen, daß dieses Gas viel leichter als Wasserstoff von dem Platin-Palladium-Kontakt aufgenommen wird, und daß die so mit Kohlenoxyd bedeckte Oberfläche für die Aufnahme von Wasserstoff keinen Platz mehr bietet, ähnlich wie man in der Physiologie die Giftwirkung des Kohlenoxyds auf Beschlagnahmung der roten Blutkörperchen zurückführt, so daß diese keinen Sauerstoff mehr aufnehmen können.

Dieser Anschauung widerspricht aber die vorhin wiederholt nachgewiesene Tatsache, daß das Kohlenoxyd am Platin-Palladium-Kontakt der Chloratpipette nur sehr unvollkommen adsorbiert wird. Bedenkt man zudem, wie außerordentlich gering die am Kontakt wirklich aufgenommenen Kohlenoxydmengen im Vergleich zu der enormen Ausdehnung der Kontaktoberfläche in der Chloratpipette sind, so wird man eine Ausschließung des Wasserstoffes von der Kontaktoberfläche durch das Kohlenoxyd nicht als Ursache der Hemmung ansehen können.

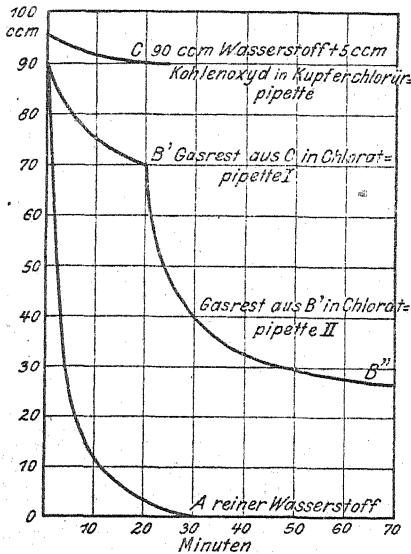
Das Kohlenoxyd wirkt hier nicht als mechanisches Gift, in dem es die wirksame Oberfläche abschließt, wie dies etwa Petroleum und dergleichen auch könnten, sondern es hemmt in spezifisch chemischer Weise den zweiten Faktor, der bei der Wasserstoffaufnahme in der Chloratpipette wirksam ist, nämlich den Oxydationsprozeß des aufgenommenen Wasserstoffs durch die aktivierte Chloratlösung. Es reguliert auf dem Kontakt die sonst sehr hohe Oxydationsgeschwindigkeit des neben ihm auf dem Kontakt adsorbierten Wasserstoffs nach Maßgabe seiner eigenen, sehr geringen Oxydationsgeschwindigkeit (siehe Tafel V, erste Kurve).

Wenn nun das Kohlenoxyd den Oxydationsvorgang verzögert, dann muß nach dem Massenwirkungsgesetz die Verstärkung der Konzentration des wirksamen Oxydationsmittels, also des Sauerstoffs, die Verzögerung vermindern, das heißt den Oxydationsvorgang wieder beschleunigen.

Dies kann man am einfachsten dadurch erreichen, daß man dem Gas Sauerstoff beimischt, so daß dessen im Vergleich zur aktivierten

Chloratlösung höheres Oxydationspotential an der Oxydation des Wasserstoffs mitwirken kann.

In der Tafel V ist diese Wirkung des Sauerstoffs in dem Gasgemisch über einer Chloratpipette dargestellt.

Man sieht beim Vergleich von Kurve *F* und *E*, daß die Oxydationsgeschwindigkeit für Kohlenoxyd durch Sauerstoffgas ganz wesentlich erhöht wird. An *D* und *C* erkennt man das gleiche für Wasserstoff in Anwesenheit von Kohlenoxyd. Kurve *A* zeigt, daß auch ohne die Hemmung von seiten des Kohlenoxyds der kohlenoxydfreie Wasserstoff merklich rascher verschwindet, wenn er noch Sauerstoffgas enthält, als wenn er, wie in Kurve *B*, bloß auf den Chlorat-Sauerstoff angewiesen wird.

Tafel IV.

Die Beschleunigung der Oxydation sowohl von Kohlenoxyd allein als auch von Kohlenoxyd + Wasserstoff und endlich von reinem Wasserstoff durch die Gegenwart von gasförmigem Sauerstoff führt ebenfalls zu dem Schluß, daß eine rein mechanische Bedeckung der Kontaktfläche durch das Kohlenoxyd als Ursache der Hemmung nicht in Frage kommt, denn sonst wäre es natürlich, daß ebenso wie für den Wasserstoff auch für den Sauerstoff die Platin-Palladium-Oberfläche verschlossen bliebe.

Wie freilich der Oxydationsvorgang an dem Platin-Palladium-Kontakt durch das Kohlenoxyd gehemmt wird, kann auf Grund des hier vorliegenden Materials nicht beantwortet werden; doch soll diese Frage bei der Fortsetzung der früher[1]) schon begonnenen Versuche über die Katalyse des Knallgases an mit Wasser benetzten Kontakten noch besonders berücksichtigt werden.

[1]) B. 48, 1590 ff. [1915].

180. Wilhelm Traube: Über die sogenannten ozonsauren Alkalien.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 3. Juli 1916.)

In einer früheren Abhandlung[1]) habe ich eine Reihe von Versuchen mitgeteilt, die angestellt worden waren zur Ermittlung der chemischen Eigenschaften der bei der Einwirkung von Ozon auf festes Kaliumhydroxyd entstehenden, intensiv gefärbten Verbindung, des ozonsauren Kaliums A. v. Baeyers[2]). Die Reindarstellung der Substanz ist mir zwar ebensowenig gelungen, wie den Chemikern, die sich früher mit dem Gegenstand beschäftigten[3]), da das Ozon nur auf die Oberfläche des Alkalihydroxydes einzuwirken vermag, und die entstehende Verbindung andererseits sehr zersetzlich ist; immerhin konnte ich das ozonsaure Kalium aber in solcher Menge und Beschaffenheit darstellen, daß eine quantitative Untersuchung ermöglicht wurde, während man bis dahin sich nur mit der qualitativen Prüfung der Substanz hatte begnügen müssen.

Es galt vor allem festzustellen, welche Sauerstoffmenge bei der Ozonisierung von dem Alkali aufgenommen wird und sodann die sauerstoffhaltigen Zersetzungsprodukte quantitativ zu bestimmen, die das ozonsaure Kali umgekehrt bei seinem Übergange in gewöhnliche Kaliumsalze bezw. Kaliumhydroxyd liefert.

Aus meinen Versuchen ergab sich, daß mit Ozon behandeltes Kaliumhydroxyd, wenn es unmittelbar nach seiner Darstellung — auch noch so vorsichtig — mit Wasser oder verdünnter Säure zersetzt wird, nicht mehr als Spuren Wasserstoffhyperoxyd liefert, zugleich aber die bei der Ozonisierung gebundene Sauerstoffmenge so gut wie vollständig als Gas wieder abgibt. Durch diese Reaktion war das ozonsaure Kalium als eine besondere, von den bekannten Kaliumoxyden sich wohl unterscheidende Verbindung charakterisiert, denn von diesen letzteren löst sich das Oxyd K_2O ohne Sauerstoffentwicklung und ohne Bildung von Wasserstoffhyperoxyd, das Dioxyd K_2O_2 ohne Sauerstoffentwicklung, aber unter Bildung von Wasserstoffhyperoxyd und das Tetroxyd K_2O_4, indem gasförmiger indifferenter Sauerstoff und Wasserstoffhyperoxyd in äquimolekularen Mengen entstehen.

Wie jetzt noch besonders festgestellt wurde (vergleiche Nr. 4 u. 5 der nachfolgend beschriebenen Versuche), besitzt auch der bei der

---

[1]) B. 45, 2201 und 3319 [1912]. [2]) B. 35, 3038 [1902].

[3]) Wurtz, Dictionnaire im Artikel »Ozone«, A. v. Baeyer, a. a. O.; W. Manchot und W. Kampschulte, B. 40, 4984 [1907], 41, 471 [1908].

Zerlegung des ozonsauren Kaliums durch Wasser oder verdünnte Säure sich abspaltende Sauerstoff keine stärker oxydierenden Eigenschaften. Weder aus angesäuerter noch aus neutraler Jodkaliumlösung wird mehr Jod in Freiheit gesetzt, als den Spuren Wasserstoffhyperoxyd entspricht, die, wie schon erwähnt, bei der Zersetzung auch des frisch dargestellten ozonsauren Kaliums fast immer entstehen.

Es konnte ferner bereits früher gezeigt werden, daß ozonsaures Kalium beim Lagern zum erheblichen Teil in Kaliumtetroxyd übergeht. Ozonsaures Kalium, welches seine Farbe verloren hat, was bei guten Präparaten erst nach einer Reihe von Stunden der Fall ist, liefert bei der Zersetzung durch Wasser oder Säure nunmehr gasförmigen Sauerstoff und Wasserstoffhyperoxyd in angenähert äquimolekularem, d. h. in demselben Verhältnis wie Kaliumtetroxyd.

Dieser allmählich fortschreitenden Umwandlung in das Tetroxyd ist es zweifellos zuzuschreiben, wenn bei den hier beschriebenen Versuchen das ozonsaure Kalium meist auch schon unmittelbar nach seiner Darstellung geringe Mengen Wasserstoffhyperoxyd liefert, denn die Darstellung guter Präparate des ozonsauren Kalis erfordert immerhin eine nicht unerhebliche Zeit.

Neben dieser Umwandlung in Tetroxyd erfährt das ozonsaure Kalium beim Lagern noch eine andere freiwillige Zersetzung, indem es nämlich den aufgenommenen Sauerstoff einfach wieder abgibt unter Rückverwandlung in Hydroxyd.

Diese beim ozonsauren Kalium erhaltenen Resultate wurden bestätigt und befestigt durch eine neuerdings nach gleichen Methoden durchgeführte Untersuchung des ozonsauren Rubidiums und Caesiums, deren Entstehung bei der Einwirkung von Ozon auf die entsprechenden Hydroxyde bereits von A. v. Baeyer und von W. Manchot und Kampschulte beobachtet worden war.

Die Färbungen des ozonsauren Rubidiums und Caesiums sind noch gesättigter als die der Kaliumverbindung; ihre Farbe ist am ehesten der der frisch gefällten Antimonsulfide zu vergleichen.

Die gewonnenen Präparate enthielten beim Rubidiumhydroxyd im Maximum 4.9 % seines Gewichtes an Sauerstoff, der dem Ozon entnommen war (Versuch 1), beim Caesiumhydroxyd 2.2 % (Versuch 11). Aus Kaliumhydroxyd waren früher Präparate gewonnen worden, die 8 % fixierten Sauerstoff enthielten.

Das ozonsaure Rubidium und Caesium geben dieselben charakteristischen Reaktionen wie die Kaliumverbindung. Werden sie unmittelbar nach ihrer Darstellung in Wasser oder Säure gelöst, so wird fast der ganze bei der Ozonisierung gebundene Sauerstoff

als Sauerstoffgas frei, und es entsteht nur sehr wenig Wasserstoffhyperoxyd (Versuch 1, 2 und 3). Durch Lagern entfärbte Präparate liefern dagegen bei der gleichen Behandlung Sauerstoff und Wasserstoffhyperoxyd annähernd in dem Verhältnis, wie sie bei der Zersetzung der entsprechenden Tetroxyde entstehen müßten (Versuch 13, 14 und 15)[1]. Wie ozonsaures Kalium zersetzen sich andererseits die Rubidium- und Caesiumverbindung auch in der Weise, daß sie einen Teil des aufgenommenen Sauerstoffs einfach wieder abgeben.

Die letztere Reaktion überwiegt bei weitem, wenn es sich um Präparate handelt, die aus nicht hinreichend entwässerten Alkalihydroxyden dargestellt sind. Durch größeren Wassergehalt der verwendeten Alkalihydroxyde wird überhaupt, worauf schon Manchot und Kampschulte hingewiesen haben, der Verlauf der Ozonisierung und die Beständigkeit der ozonsauren Salze ungünstig beeinflußt und zwar wirkt der gleiche prozentische Wassergehalt beim Rubidium- und Caesiumhydroxyd, entsprechend deren höheren Molekulargewichten, noch schädlicher als beim Kaliumhydroxyd. Hydroxyde namentlich des Rubidiums und Caesiums, die nicht bis zu einem gewissen Grade entwässert sind, entfärben sich, wenn sie aus der ozonhaltigen Atmosphäre gebracht werden, sehr rasch. Andererseits kann die Entfärbung bezw. Zersetzung auch sauerstoffreicher Präparate durch Aufbewahren derselben bei tieferer Temperatur verzögert werden. Im Eisschrank behalten gute Präparate zumal der Caesiumverbindung viele Tage hindurch ihre intensive Färbung.

Es zeigte sich, daß, je langsamer die Entfärbung verläuft, ein relativ um so beträchtlicherer Teil der ozonsauren Alkalien in Alkalitetroxyde sich verwandelt. Ozonisiert man ozonsaures Kalium, nachdem es seine Farbe verloren hat, von neuem und wiederholt dies einige Male, so erhält man, namentlich wenn man die Entfärbung der Präparate bei tieferer Temperatur hat vor sich gehen lassen, Substanzen, die bis etwa 10% Kaliumtetroxyd enthalten (Versuch 18), ein Gehalt, der in den früheren Versuchen bei weitem nicht erreicht worden war. Daß nicht an Tetroxyd noch reichere Präparate erhalten werden konnten, liegt offenbar daran, daß, wie schon erwähnt, das Ozon nur auf die Oberfläche des Alkalis einzuwirken, nicht aber die einzelnen Partikel zu durchdringen vermag.

Es wurde weiter untersucht, ob auch Salze der Alkalimetalle, insbesondere solche mit schwachen Säuren, imstande sind, mit Ozon

---

[1] Die Gründe, weshalb das von der Theorie geforderte Verhältnis von Sauerstoff zu Wasserstoffhyperoxyd wie 1 : 1 im Experiment nie ganz exakt erhalten wird, habe ich in der früheren Publikation bereits auseinandergesetzt.

unter Bildung sauerstoffreicherer gefärbter Verbindungen zu reagieren. Ein positives Resultat wurde mit Caesiumcarbonat erhalten, welches durch gelindes Glühen gut entwässert worden war. Wurde es der Einwirkung des Ozons ausgesetzt, so nahm es alsbald eine gelbrote Farbe an, die nach Abstellen des Ozonstroms rasch wieder verschwand. Um sicher zu sein, daß diese Färbung nicht etwa auf einen Gehalt des Carbonats an Caesiumhydroxyd bezw. -oxyd zurückzuführen sei, das beim Erhitzen des Carbonats sich gebildet haben könnte, war das Caesiumcarbonat vor der Ozonisierung längere Zeit mit Kohlendioxyd behandelt worden.

Versucht man auf Grund der hier geschilderten Eigenschaften der ozonsauren Alkalien sich eine Vorstellung davon zu machen, in welche Klasse von Verbindungen sie einzureihen seien, so muß ohne Zweifel die Analogie ihrer Bildungs- und Zersetzungsreaktionen mit denen der Alkalitetroxyde, besonders des am besten untersuchten Kaliumtetroxydes, auffallen, in welches speziell das ozonsaure Kalium ja auch freiwillig sich zu verwandeln vermag.

Wie das Kaliumtetroxyd aus dem Dioxyd durch weitere Sauerstoffaufnahme entsteht, so das ozonsaure Kalium aus dem Hydroxyd. Bezüglich dieses sekundär aufgenommenen Sauerstoffs zeigt nun das Kaliumtetroxyd wie das ozonsaure Kalium bezw. die analogen Rubidium- und Caesiumverbindungen das gleiche, sehr charakteristische und bei keiner andern Sauerstoffverbindung eines Metalls sich wiederfindende Verhalten: dieser Sauerstoff wird nämlich beim Lösen der Substanzen in Wasser wieder abgespalten, und zwar als indifferentes, Jodwasserstoff nicht oxydierendes Sauerstoffgas.

Die Frage nach der Natur der ozonsauren Alkalien erscheint hiernach eng verknüpft mit derjenigen der Alkalitetroxyde, speziell des am besten untersuchten Kaliumtetroxyds.

Was die Konstitution des Kaliumtetroxyds betrifft, so ist in demselben nach allgemeiner Annahme dem Kalium keine höhere Wertigkeit zuzuschreiben, ebensowenig wie im Kaliumtrijodid resp. überhaupt den Alkalimetallen in ihren Tri- und Pentahalogeniden. Auch eine kettenförmige Bindung der Sauerstoffatome im Tetroxyd ist nicht anzunehmen wegen seiner großen Beständigkeit auch bei erhöhter Temperatur.

Das Kaliumtetroxyd, bezw. die Alkalitetroxyde und ebenso die Alkalipolyhalogenide und Polysulfide müssen vielmehr nach dem Vorgang A. Werners[1]) als Verbindungen höherer Ordnung

[1]) A. Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, 3. Aufl., S. 121—122.

oder, wie man früher sagte, Molekülverbindungen aufgefaßt werden. An Stelle der von Werner für die Tetroxyde gebrauchten Formel $R_2O.O_3$ möchte ich allerdings die Formulierung $R_2O_2.O_2$, für das Kaliumtetroxyd also $K_2O_2.O_2$ setzen. Durch diese Formel soll zum Ausdruck gebracht werden, daß das Tetroxyd ein Anlagerungsprodukt eines Moleküls Sauerstoff an ein Molekül Kaliumdioxyd ist. Die Konstitution des Kaliumdioxyds, K_2O_2, als eines Wasserstoffhyperoxyd liefernden Dioxyds, entspricht zweifellos der Formel K—O—O—K, so daß $K—O—O—K.O_2$ als aufgelöste Formel für das Tetroxyd sich ergibt. Diese Formulierung scheint insbesondere geeignet, die verschiedenen Funktionen der beiden O_2-Gruppen im Tetroxyd anschaulich zu machen.

Die durch Hauptvalenzen an die beiden Kaliumatome gebundene zweiwertige —O—O—-Gruppe geht bei der Zersetzung durch Wasser wie bei den analog konstituierten Dioxyden in Wasserstoffhyperoxyd über; die durch Nebenvalenzen gebundene O_2-Gruppe wird dagegen als molekularer Sauerstoff in Freiheit gesetzt.

In ganz ähnlicher Weise wie das Kaliumtetroxyd muß nun, wie ich glaube, auch das ozonsaure Kalium als eine Verbindung höherer Ordnung angesehen werden, und zwar als eine Verbindung, in der ein Sauerstoffmolekül durch Nebenvalenzen mit einem oder zwei Molekülen Kaliumhydroxyd vereinigt ist. Von den beiden in Betracht kommenden Formeln $KOH.O_2$ und $(KOH)_2.O_2$ dürfte die letztere den Vorzug verdienen; in beiden kommt die Analogie zum Ausdruck, die zwischen dem ozonsauren Kali und Kaliumtetroxyd insofern besteht, als beide Verbindungen bei der Zersetzung durch Wasser in gleicher Weise indifferenten Sauerstoff abspalten, eine Reaktion, welche, wie schon erwähnt, diese und die ihnen entsprechenden Verbindungen der übrigen Alkalimetalle von allen anderen Sauerstoffverbindungen unterscheidet.

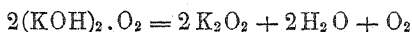
Der vorgeschlagenen Formel entsprechend könnte man in rationeller Weise die ozonsauren Alkalien etwa als Oxyhydroxyde, die Kaliumverbindung also als Oxykaliumhydroxyd bezeichnen.

Was den Übergang des ozonsauren Kaliums in Kaliumtetroxyd anbetrifft, so ist derselbe wohl zurückzuführen auf eine oxydierende Wirkung der O_2-Gruppen eines Teiles des ozonsauren Kalis auf die KOH-Gruppen benachbarter Moleküle, etwa entsprechend den Gleichungen: $3(KOH)_2.O_2 = 2K_2O_2.O_2 + 2KOH + 2H_2O$ oder

$$4KOH.O_2 = 2K_2O_2.O_2 + 2H_2O + O_2.$$

Daß Alkalihydroxyde durch gasförmigen gewöhnlichen Sauerstoff unter Umständen in Alkaliperoxyde übergeführt werden können, ist durch die Arbeiten Franz Fischers bewiesen[1]).

Man könnte sich auch eine nach der Gleichung:

$$2(KOH)_2 . O_2 = 2 K_2O_2 + 2 H_2O + O_2$$

verlaufende intramolekulare Oxydation des ozonsauren Kaliums vorstellen, indem dann das zunächst entstehende Kaliumdioxyd sekundär mit noch vorhandenem ozonsauren Kalium unter Bildung von Kaliumtetroxyd und Hydroxyd reagiert:

$$K_2 O_2 + (KOH)_2 . O_2 = K_2 O_2 . O_2 + 2 KOH.$$

Eine gewisse Schwierigkeit bietet die Erklärung der Tatsache, daß durch Einwirkung des stark oxydierend wirkenden Ozons auf ein Alkali eine trotz des hohen Sauerstoffgehalts nur schwach oxydierend wirkende Verbindung hervorgeht.

Wenn man nicht die Bildung eines stärker oxydierend wirkenden Anlagerungsproduktes des Ozons an die Alkalihydroxyde annehmen will, die derjenigen der sogenannten ozonsauren Salze vorausgeht, kann man sich folgende Vorstellung machen.

Ozon wird, wie schon Soret feststellte, wie durch viele andere Stoffe, so auch durch festes Kaliumhydroxyd in gewöhnlichen Sauerstoff zurückverwandelt. Nur unter bestimmten Bedingungen wird Ozon, und auch dann nur ein kleiner Teil, von dem Alkali unter Bildung des ozonsauren Salzes gebunden.

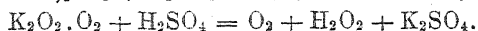
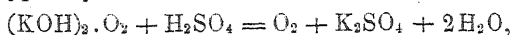
Es wäre sehr wohl möglich, daß der beim Zerfall des Ozons entstehende molekulare Sauerstoff gewissermaßen in statu nascendi die Fähigkeit besitzt, mit dem Alkali zu reagieren, eine Fähigkeit, die dem gewöhnlichen gasförmigen Sauerstoff fehlt.

Faßt man, wie hier geschehen, die Alkalitetroxyde und die sogenannten ozonsauren Alkalien als Verbindungen höherer Ordnung auf, so muß man nunmehr 4 Gruppen von Sauerstoffverbindungen der Metalle unterscheiden:

1. die gewöhnlichen salzbildenden Oxyde,
2. die Oxyde vom Typus des Mangansuperoxyds, die mit Salzsäure Chlor entwickeln,
3. die Oxyde vom Typus des Wasserstoffhyperoxyds, die beim Behandeln mit Säuren in dieses übergehen,
4. die zu den Verbindungen höherer Ordnung zu zählenden Oxyde, welche wie die Alkalitetroxyde und die sogenannten ozonsauren Alkalien beim Behandeln mit Säure indifferenten Sauerstoff

[1]) Franz Fischer und Ploetze, Z. a. Ch. 75, 30 [1912].

abspalten. Daneben entstehen aus den ozonsauren Alkalien gewöhnliche Alkalisalze, aus den Tetroxyden gewöhnliche Alkalisalze und Wasserstoffhyperoxyd:

$$(KOH)_2 . O_2 + H_2SO_4 = O_2 + K_2SO_4 + 2H_2O,$$
$$K_2O_2 . O_2 + H_2SO_4 = O_2 + H_2O_2 + K_2SO_4.$$

Die Färbung, die Caesiumcarbonat im Ozonstrom annimmt, deutet auf die Existenz einer Verbindung $Cs_2CO_3 . O_2$ hin.

Eine Sauerstoffverbindung, allerdings viel komplizierterer Struktur, die vielleicht auch zu dieser Körperklasse zu zählen wäre, ist das Oxyhämoglobin, das hinsichtlich seines locker gebundenen Sauerstoffs ein an das der letztgenannten Oxyde erinnerndes Verhalten zeigt.

Experimentelles.

Für die folgenden Versuche wurden die käuflichen Hydroxyde des Rubidiums und Caesiums durch Schmelzen im Nickeltiegel entwässert, die Schmelzen in einen hohen, vorher gut getrockneten Eisenmörser gegossen und darin möglichst fein gepulvert. Der Mörser war vermittels einer Gummikappe verschließbar, durch welche das Pistill und ein Gaszuleitungsrohr ging. Vermittels des letzteren wurde während aller Operationen ein rascher Strom sorgfältig getrockneten, kohlensäurefreien Sauerstoffs geleitet und dadurch der Zutritt der Luftfeuchtigkeit so gut wie ausgeschlossen[1]).

Die gepulverten Hydroxyde wurden in dem früher beschriebenen Apparat unter den gleichen Umständen wie früher der Einwirkung des Ozons ausgesetzt. Auch die früher angewandten Analysenmethoden wurden beibehalten.

Versuch 1. 1.021 g Rubidiumhydroxyd wurden etwa 80 Minuten lang ozonisiert (das für diese und die folgenden Versuche dienende Gas enthielt 6—8 % Ozon), wobei sie 48 mg an Gewicht zunahmen. Bei der alsbald vorgenommenen Zersetzung mit Wasser wurden erhalten 35.8 ccm O (19°, 751 mm) = 46.5 mg O und 1.1 mg H_2O, von dessen Sauerstoff die Hälfte dem Ozon entstammte. Von den bei der Ozonisierung aufgenommenen 48.5 mg Sauerstoff wurden bei der Zersetzung also 47 mg wiedergefunden. Das molekulare Verhältnis des bei der Zersetzung der Substanz entstandenen Wasserstoffhyperoxyds zu gasförmig abgegebenem Sauerstoff ist 1 : 44.

Versuch 2. Angewendet 1.658 g RbOH; Gewichtszunahme bei der Ozonisierung 30 mg. Beim alsbald vorgenommenen Zersetzen entstanden 22.7 ccm O (18°, 758 mm) = 29.6 mg O und kein H_2O_2. Differenz zwischen Gewichts- und volumetrischer Bestimmung 0.4 mg.

---

[1]) Die erhaltenen Pulver der Hydroxyde zeigten eine hellgraue Farbe; ein Gehalt an Eisen oder Nickel war in ihnen indessen nicht nachzuweisen.

Versuch 3. Angewendet 3.002 g CsOH; Gewichtszunahme bei der Ozonisierung 26 mg. Bei der Zerlegung der Substanz durch Wasser entstanden 20 ccm O (21°, 763 mm) = 26.0 mg O und 0.8 mg H_2O_2. Molekularverhältnis von $H_2O_2 : O = 1 : 37$.

Versuch 4. Angewendet 1.546 g KOH; Gewichtszunahme beim Ozonisieren 42 mg. Die erhaltene Substanz wurde aus dem Ozonisierungsgefäß geschüttet, gepulvert, gemischt und auf zwei Wägegläschen verteilt. Der Inhalt des einen im Gewicht von 0.737 g wurde langsam in verdünnte eiskalte Schwefelsäure eingetragen. Die Lösung entfärbte 0.4 ccm $^n/_{10}$-Kaliumpermanganat. Der Inhalt des zweiten Gläschens, 0.753 g, wurde in eiskalte, mit Schwefelsäure angesäuerte Jodkaliumlösung gebracht und die Lösung mit $^n/_{10}$-Thiosulfat bis zur Entfärbung versetzt, wobei 0.3 ccm des letzteren verbraucht wurden.

Versuch 5. Angewendet 2.189 g KOH; Gewichtszunahme beim Ozonisieren 41 mg. Weitere Behandlung wie Versuch 4. Die Lösung von 1.102 g Substanz entfärbte 0.45 ccm $^n/_{10}$-Permanganat; 1.039 g wurden in neutrale Jodkaliumlösung eingetragen und die Lösung nach dem Ansäuern mit $^n/_{10}$-Thiosulfat bis zur Entfärbung titriert. Es wurden 0.3 ccm des letzteren verbraucht.

Versuch 6. Angewendet 1.262 g RbOH; Gewichtszunahme beim Ozonisieren 43 mg. Das Präparat wurde möglichst rasch und vollständig aus dem Apparat geschüttet, gut durchgemischt und auf zwei Wägegläschen verteilt. Der Inhalt des einen im Gewichte von 0.450 g wurde sofort sehr langsam in Wasser eingetragen und die Menge des entstandenen H_2O_2 festgestellt, die 0.85 mg betrug; der andere Teil der Substanz, 0.420 g, blieb 4 Tage im Exsiccator bei gewöhnlicher Temperatur stehen, nach Verlauf welcher Zeit er seine Farbe verloren hatte, und wurde dann ebenfalls vorsichtig in Wasser gelöst. Die Lösung enthielt 1.53 mg H_2O_2. Die Menge der Wasserstoffhyperoxyd liefernden Substanz hatte sich in 4 Tagen etwa verdoppelt.

Versuch 7. Angewandt 1.111 g RbOH; Gewichtszunahme beim Ozonisieren 43 mg. Weitere Ausführung wie Versuch 6. 0.560 g Substanz ergaben sofort nach der Darstellung 1.1 mg H_2O_2, d. h. 0.2 % H_2O_2; 0.438 g, nachdem sie beim Stehen im Eisschrank nach 6 Tagen ihre Farbe verloren hatten, 3.7 mg H_2O_2, d. h. 0.83 % H_2O_2.

Versuch 8. Angewandt 1.993 g RbOH, Gewichtszunahme beim Ozonisieren 62 mg. Weitere Ausführung wie Versuch 6. 0.941 g gaben sofort nach der Darstellung 1.7 mg, d. h. 0.18 % H_2O_2; 0.919 g, nachdem sie 8 Tage im Eisschrank verweilt hatten, 5 mg, d. h. 0.54 % H_2O_2.

Versuch 9. Angewandt 2.570 g CsOH, Gewichtszunahme beim Ozonisieren 31 mg. 1.169 g ergaben sofort nach der Darstellung 0.5 mg, d. h. 0.04 % H_2O_2; 1.229 g, nachdem sie 5 Tage im Eisschrank gelagert hatten, 4.1 mg, d. h. 0.3 % H_2O_2.

Versuch 10. Angewandt 1.916 g CsOH, Gewichtszunahme 16 mg. 0.919 g sofort 0.5 mg, d. h. 0.05 % H_2O_2; 0.764 g nach 6-tägigem Stehen im Eisschrank 1.3 mg, d. h. 0.18 % H_2O_2.

Versuch 11. Angewandt 1.165 g CsOH, Gewichtszunahme 27 mg. 0.642 g sofort 1.1 mg, d. h. 0.17 % H_2O_2; 0.478 g, nachdem sie sich nach 14-tägigem Verweilen im Eisschrank entfärbt hatten, 3.6 mg, d. h. 0.75 % H_2O_2.

Versuch 12. Angewandt 1.557 g CsOH, Gewichtszunahme 22 mg. 0.756 g sofort 0.7 mg, d. h. 0.1 % H_2O_2; 0.751 g nach 10-tägigem Stehen im Eisschrank 4 mg, d. h. 0.5 % H_2O_2.

Versuch 13. Angewandt 2.372 g RbOH, Gewichtszunahme 67 mg. Die Substanz verblieb in dem vermittels eines Hahnes geöffneten, vor Zutritt der atmosphärischen Kohlensäure aber gesicherten Apparat. Nach 3 Tagen wurde, nachdem die Substanz ihre intensive Farbe verloren hatte, der Apparat von neuem mit Sauerstoff gefüllt und gewogen und dadurch festgestellt, daß die Substanz 52 mg des aufgenommenen Sauerstoffs wieder abgegeben hatte. Die Substanz wurde, wie in der ersten Abhandlung beschrieben, im Apparat zersetzt und dabei 8 ccm O (22°, 751 mm) = 10.1 mg O und 7.1 mg H_2O_2 erhalten. Das molekulare Verhältnis von H_2O_2 zu gasförmig abgegebenem Sauerstoff wie 1 : 1.5.

Versuch 14. Angewandt 1.909 g CsOH, Gewichtszunahme 23 mg. Nachdem die Substanz nach 4 Tagen ihre Farbe eingebüßt und dabei 10 mg an Gewicht verloren hatte, wurde sie zersetzt. Erhalten wurden 6.6 ccm O, (20°, 751 mm) = 8.4 mg O und 6.6 mg H_2O_2. Molekularverhältnis H_2O_2 zu O = 1 : 1.3.

Versuch 15. Angewandt 1.671 g CsOH, Gewichtszunahme 20 mg. Das Präparat wurde nach 6 Tagen zersetzt und dabei 5.8 ccm O (17°, 746 mm) = 7.5 mg O und 6.6 mg H_2O_2 erhalten. $H_2O_2 : O_2 = 1 : 1.2$.

Versuch 16. 1.142 g KOH wurden ozonisiert, wobei sie 38 mg an Gewicht zunahmen. Die Substanz blieb in dem Absorptionsrohr bei 0° sich selbst überlassen, bis sie ihre Farbe eingebüßt hatte, was mit einem Gewichtsverlust von 15 mg verknüpft war. Als die Substanz dann von neuem ozonisiert wurde, nahm sie wieder um 31 mg zu, verlor hiervon aber beim darauffolgenden Ausbleichen der Farbe 19 mg. Das so erhaltene Präparat wurde noch zweimal ozonisiert und blieb darauf jedesmal bis zur Entfärbung sich selbst überlassen. Die Gewichtszunahmen betrugen dabei 37.5 bzw. 31.5 mg, die Gewichtsverluste 33 mg und 31.5 mg. Die Substanz wurde schließlich möglichst vollständig aus dem Apparat genommen und durch Wasser zersetzt in einem Apparate, der, ähnlich dem früher beschriebenen, es gestattete, die Zersetzung langsam vor sich gehen zu lassen und den entwickelten Sauerstoff zu messen. Es wurden 15 ccm O (20°, 754 mm) = 19.3 mg O und 15.4 mg H_2O_2 erhalten. $H_2O_2 : O_2 = 1 : 1.3$.

Versuch 17. 1.644 g KOH wurden fünfmal ozonisiert und nach jedem Ozonisieren bis zum Ausbleichen der Farbe im Eisschrank sich selbst überlassen. Von der erhaltenen Substanz wurden 1.502 g zersetzt und dabei 15 ccm O (22°, 762 mm) = 19.3 mg O und 16.1 mg H_2O_2 erhalten. $H_2O_2 : O_2 = 1 : 1.28$. Gehalt des Präparates an K_2O_4 = 5 %.

Versuch 18. 1.503 g KOH wurden sechsmal ozonisiert und nach jedesmaligem Ozonisieren bis zum Ausbleichen der Farbe im Eisschrank belassen. Von der schließlich erhaltenen Substanz wurden 1.437 g zersetzt und dabei

28.4 ccm O (24°, 756 mm) = 35.8 mg O und 31.1 mg H_2O_2 erhalten. $H_2O_2:O_2 = 1:1.25$.

Der Gehalt der Substanz an K_2O_4 betrug etwa 10 %.

Bei den vorstehend beschriebenen Versuchen bin ich nach einander von Hrn. Dr. A. Vockerodt und von Hrn. Dr. L. Lock unterstützt worden. Beiden Herren sage ich für die vortreffliche, mir geleistete Hilfe auch an dieser Stelle besten Dank.

---

181. Wilhelm Traube und Alice Goodson:

Über die elektrolytische Darstellung von Chromoxydul-Salzen aus Chromoxyd-Salzen und über einige neue Salze des zweiwertigen Chroms.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 3. Juli 1916.)

Die elektrolytische Reduktion von Chromoxydsalzen zum Zwecke der Gewinnung von metallischem Chrom ist häufig Gegenstand der Untersuchung gewesen[1]); über die Darstellung von Salzen des zweiwertigen Chroms aus denen des dreiwertigen auf elektrolytischem Wege liegt in der Literatur nur eine einzige Mitteilung, nämlich eine Patentschrift der Firma Boehringer & Söhne[2]) vor. In dieser wird angegeben, daß bei der Elektrolyse konzentrierter, sehr stark saurer Chromoxydsulfat-Lösungen Reduktion zu Chromoxydul-sulfat eintritt, das sich nach einiger Zeit krystallinisch ausscheidet. Nähere Angaben über die Stromausbeute, sowie über den Einfluß verschiedener Versuchsbedingungen auf den Reduktionsprozeß finden sich in der Patentschrift jedoch nicht.

Wir berichten nachstehend über eine Reihe von Versuchen, die angestellt wurden, um die Abhängigkeit des Verlaufes der elektrolytischen Reduktion der Chromoxydsalze zu Oxydulsalzen von einigen der in Betracht kommenden Faktoren zu studieren.

Wir wählten hierbei die Versuchsbedingungen von vornherein so, daß nicht, wie bei dem Verfahren der Boehringerschen Patentschrift, feste Chromoxydulsalze sich ausscheiden konnten, sondern daß nur Lösungen solcher Salze, vor allem des Sulfats und Chlo-

---

[1]) K. Neumann, Z. El. Ch. 7, 656; Carveth u. Mott, Journ. of phys. chem. 9, 231 [1905] u. a.

[2]) D. R.-P. 115464 [1899].

rürs, entstanden. Daß bei unseren Versuchen die Elektrolyse der Chromoxydsalzlösungen nicht zur Abscheidung metallischen Chroms führte, sondern daß deren Reduktion bei der Stufe der Oxydulsalze stehen blieb, wurde durch Wahl einer passenden, verhältnismäßig geringen Stromdichte erreicht.

Um den Verlauf der Reduktion messend verfolgen zu können, wurden zwei verschiedene Verfahren benutzt. Einerseits wurde der für die Reduktion verbrauchte Wasserstoff in üblicher Weise gemessen; andererseits bestimmte man direkt das bei der Reduktion entstandene Chromoxydulsalz auf jodometrischem Wege. Für die erste Arbeitsweise verfuhr man so, daß durch ein in den Stromkreis geschaltetes Voltameter die in einer bestimmten Zeit entwickelte Knallgas- bezw. Wasserstoffmenge gemessen wurde, welche man dann mit dem an der Kathode der Zersetzungszelle zur Entwicklung gelangenden Wasserstoff verglich. Die Differenz beider Wasserstoffvolumina ergab die zur Reduktion verbrauchte Wasserstoffmenge. Bei dieser Arbeitsweise konnte in einem Versuch der Verlauf der Reduktion während einer längeren Zeitdauer verfolgt werden. Bei der zweiten Arbeitsweise, Bestimmung des gebildeten Chromoxydulsalzes auf jodometrischem Wege, konnte durch einen Versuch nur der nach einer bestimmten Zeit eingetretene Zustand festgestellt werden. Denn, da sich das Volumen der Kathodenflüssigkeit infolge von Diffusion durch die Tonzelle während der Elektrolyse verändert, durfte nicht ein nur annähernd bestimmbarer Anteil der Gesamtlösung, sondern mußte die ganze Flüssigkeitsmenge zur Analyse verwendet werden; es wurde also in gegebenem Zeitpunkt die gesamte Kathodenflüssigkeit mit einem Überschuß von $^{n}/_{10}$-Jodlösung versetzt und das unverbrauchte Jod mit $^{n}/_{10}$-Thiosulfat zurücktitriert, wodurch die Menge des bei der Elektrolyse entstandenen Chromoxydulsalzes festgestellt war[1]). Diese Menge wurde dann mit dem Volumen des im eingeschalteten Voltameter entwickelten Wasserstoffs in Beziehung gesetzt. Die beiden Analysenmethoden führten, wie aus den nachstehenden beiden Tabellen hervorgeht, zu gleichen Ergebnissen.

---

[1]) Bei der jodometrischen Analyse der Chromoxydulsalzlösungen muß man dafür Sorge tragen, daß diese letzteren auch während der Analyse — z. B. durch eine über ihnen befindliche Schicht von Ligroin — vor dem Zutritt der Luft geschützt sind. Die Oxydation des Chromoxydulsalzes durch die Jodlösung erfolgt ziemlich rasch, ohne daß das anwesende Ligroin einen störenden Einfluß ausübt.

Tabelle I.

Stromausbeute, gasvolumetrisch ermittelt.

Im Voltameter entwickelte ccm Knallgas	In der Zersetzungszelle entwickelte ccm H_2	Zur Reduktion verbrauchte ccm H_2	Stromausbeute in Prozenten; aus der Menge des zur Reduktion verbrauchten Wasserstoffs berechnet
15	3	7	70
30	6	14	70
45	9	21	70

Tabelle II.

Stromausbeute, jodometrisch ermittelt.

Im Voltameter entwickelte ccm Knallgas	Die äquivalente Menge ccm H_2 (berechnet)	Jodometrisch ermittelte Menge des entstandenen $Cr^{\cdot\cdot}$ in mg	Stromausbeute in Prozenten
1. 33 (15°, 740 mm)	22	67.6	72.5
2. 45 (12°, 749 mm)	30	89.7	68.7

Als Kathodenflüssigkeit diente bei diesen Versuchen eine gesättigte Lösung von violettem Chromchlorid, die 1 % freie Schwefelsäure enthielt.

Durch Vorversuche war zunächst ermittelt worden, daß als Kathodenmaterial vor allem Blei in Betracht kam und zwar in Form von chemisch reinem Bleiblech, das nach dem von Tafel[1]) angegebenen Verfahren »präpariert« war.

Als Anodenflüssigkeit, die stets von der zu reduzierenden Chromoxydsalzlösung getrennt war, wurde verdünnte Schwefelsäure verwendet, als Anodenmaterial meist ebenfalls Blei.

Bei der Mehrzahl der Versuche bestand die elektrolytische Zelle aus einem Becherglase, das die Anodenflüssigkeit enthielt, und einer porösen Tonzelle von etwa 100 ccm Inhalt für die Kathodenflüssigkeit. Die Tonzelle war mit einem gut schließenden, doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen. Durch die eine Bohrung war die Kathode geführt, durch die andere ein Gasentbindungsrohr, das den sich entwickelnden Wasserstoff in die Meßröhre überleitete. Um die Kathodenzelle vollständig von der äußeren Luft abzuschließen, wurde dafür gesorgt, daß sie völlig von der Anodenflüssigkeit bedeckt war.

[1]) Ph. Ch. 34, 187 [1900].

Bei den Versuchen, bei welchen die Menge des entstehenden Chromoxydulsalzes auf jodometrischem Wege bestimmt wurde, befand sich umgekehrt die Anodenflüssigkeit in der Tonzelle, während die zu reduzierende Lösung sich im äußeren Gefäß befand. Um hier den Zutritt der Luft auszuschließen und eine Wiederoxydation des entstandenen Chromoxydulsalzes zu verhindern, war die Kathodenflüssigkeit dauernd mit einer Schicht von Ligroin bedeckt.

Die folgende Tabelle III. gibt den Verlauf der elektrolytischen Reduktion einer gesättigten Lösung von Kaliumchromalaun an.

Tabelle III.

Kathodenflüssigkeit gesättigte Chromalaunlösung zu 10 % mit Schwefelsäure versetzt. Stromdichte 2.5 Amp./qdm.

Im Voltameter entwickelte ccm Knallgas	In der Zersetzungszelle entwickelte ccm H_2	Zur Reduktion verbrauchte ccm H_2	Stromausbeute nach je 30 ccm Knallgasentwicklung %	Gesamtstromausbeute %
30	3.8	16.2	81	81.0
60	7.5	32.5	81	81.0
90	11.8	48.2	78	80.3
120	18.0	62.0	69	77.5
150	26.0	74.0	60	74.0
180	36.0	84.0	50	70.0
210	47.2	92.8	44	66.3
240	60.0	100.0	36	62.5
270	73.5	106.5	33	59.0
300	88.5	111.5	25	55.0

Wurde die Stromdichte auf 0.6 Amp./qdm herabgesetzt, so sank die Ausbeute nicht unbeträchtlich.

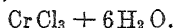
Tabelle IV.

Kathodenflüssigkeit wie Tabelle III. Stromdichte 0.6 Amp./qdm.

Im Voltameter entwickelte ccm Knallgas	In der Zersetzungszelle entwickelte ccm H_2	Zur Reduktion verbrauchte ccm H_2	Stromausbeute nach je 30 ccm Knallgasentwicklung %	Gesamtstromausbeute %
30	9.5	10.5	52.5	52.5
60	20.0	20.0	48.0	50.0
90	32.0	28.0	40.0	46.6
120	46.5	33.5	28.0	41.9
150	61.0	39.0	27.0	39.0
180	75.0	45.0	30.0	37.8

Je größer andererseits die Konzentration des Chromoxydsalzes ist, eine um so größere Menge desselben fällt, wie vorauszusehen war, unter sonst gleichen Bedingungen der Reduktion zu Oxydulsalz anheim. Dies zeigen die in vorstehender Tabelle IV. mitgeteilten Resultate.

Für diese Versuche wurde nicht Chromalaun verwendet, von welchem sich seiner relativen Schwerlöslichkeit und seines geringen Chromgehaltes wegen, an Chromionen nur ziemlich arme Lösungen herstellen lassen, sondern reines krystallisiertes, nach dem Verfahren von Highley hergestelltes, violettes Chromchlorid,

$$CrCl_3 + 6H_2O.$$

Es wurden für die Versuche Lösungen verschiedener Konzentration bereitet, denen man soviel Chlorwasserstoffsäure zufügte, daß ihr Gehalt an freier Säure etwa 1 % betrug. Ein derartiger mäßiger Gehalt an freier Säure erwies sich in allen Fällen als günstig für den Verlauf der elektrolytischen Reduktion.

Der Chromgehalt der für die in der Tabelle V mitgeteilten Versuche dienenden Lösungen wurde jedesmal durch Analyse festgestellt und zwar diente hierzu entweder das schnell zum Ziele führende titrimetrische Verfahren von Koppel[1]) oder die übliche gravimetrische Bestimmungsmethode. Die einzelnen Lösungen wurden dann nur während verhältnismäßig kurzer Zeit elektrolysiert und schließlich die gesamte Menge des entstandenen Chromoxydulsalzes nach dem jodometrischen Verfahren bestimmt.

Tabelle V.

Stromdichte 2.5 Amp./qdm. 100 ccm der Lösung enthalten 1 g HCl.

Versuch	In 100 ccm enthaltenes $Cr^{\cdots}$ g	Im Voltameter entwickelte ccm Knallgas	Zur Oxydation verbrauchte ccm $^n/_{10}$-Jodlösung	Durch Reduktion entstandenes $Cr^{\cdot\cdot}$ mg	Stromausbeute %
1	1.14	39 (13°, 732 mm)	4.5	23.4	20.9
2	2.76	39 (13°, 732 »)	13.2	68.6	61.5
3	4.71	36 (14°, 735 »)	14.4	74.9	72.6
4	6.28	45 (14°, 735 »)	21.3	111.0	86.1

Es ist für die Reduktionsversuche nicht gleichgültig, ob man als Ausgangsmaterial die normal konstituierten violetten Chromoxydsalze verwendet, oder die grünen Salze, deren Lösungen komplexe Ionen enthalten. Daß die grünen Salze der Reduktion schwerer zugänglich seien, glaubte schon Dony-Hénoult[2]) aus seinen Versuchen

---

[1]) B. 39, 3740 [1906]. [2]) Z. El. Ch. 12, 329 [1906].

über die elektrolytische Gewinnung von Chrommetall aus Chromoxydsalzlösungen schließen zu dürfen. Er sprach die Meinung aus, daß der elektrische Strom zunächst dazu diene, die grünen Salze in die violetten überzuführen, die dann reduziert würden. Quantitative vergleichende Versuche, um die schwerere Reduzierbarkeit der grünen Salze gegenüber den violetten wirklich zu erweisen, sind indessen von Dony-Hénoult nicht angestellt worden.

Wir haben derartige Versuche, die allerdings nicht wie diejenigen von Dony-Hénoult die Gewinnung von Chrommetall, sondern von Chromoxydulsalzen zum Ziele hatten, jetzt ausgeführt, und zwar unter Verwendung einerseits des gewöhnlichen grünen Chromisulfates und andererseits des nach Highley hergestellten reinen violetten Chromoxydsulfates, $Cr_2(SO_4)_3 + 18 H_2O$.

Von beiden Salzen wurden Lösungen von gleichem Chromgehalt hergestellt, und zwar enthielten sie für die im Folgenden beschriebenen Versuche, wie jedesmal auf analytischem Wege kontrolliert wurde, in 100 ccm Lösung 12.06 g $Cr_2(SO_4)_3$ wasserfrei. 100 ccm dieser Lösungen erhielten außerdem einen Zusatz von 1 ccm H_2SO_4. Die folgende Tabelle enthält die Ergebnisse.

Tabelle VI.
Stromdichte 2.5 Amp./qdm.

Im Voltameter entwickelte ccm Knallgas	In der Zersetzungszelle entwickelte ccm H_2	Zur Reduktion verbrauchte ccm H_2	Stromausbeute, nach der Menge des entstandenen $Cr^{\cdot\cdot}$ berechnet, nach je 60 ccm Knallgasentwicklung %	Gesamtstromausbeute %	
60	20	20	50	50	Grüne
120	47	33	32	41	Sulfat-
180	78	42	22	35	lösung
120	12.5	27.5	69	69	Violette
60	29.0	51.0	60	64	Sulfat-
180	46.5	73.5	56	61	lösung

Aus diesen Resultaten, die in analoger Weise noch in vielen anderen Versuchsreihen erhalten wurden, geht in der Tat hervor, daß die komplexen grünen Chromoxydsalze erheblich schlechter reduziert werden, wie die isomeren normal konstituierten violetten Salze.

Bezüglich der Wertung der Versuchsergebnisse nach der quantitativen Seite ist indessen zu beachten, daß die zu vergleichenden Lösungen wohl zu Beginn der Versuche die isomeren Salze in äqui-

valenten Mengen enthielten, daß sie sich während der Elektrolyse aber auch insofern in ihrer Zusammensetzung änderten, als bekanntlich in Lösung eine teilweise Umwandlung jedes der beiden Salze in sein Isomeres erfolgt.

Ein ganz klares Bild der Verhältnisse können infolgedessen die hier mitgeteilten Versuche nicht geben. Da sie bei zahlreichen Wiederholungen immer analoge Resultate lieferten, muß ihnen aber, nach der qualitativen Seite wenigstens, für die vorliegende Frage doch Beweiskraft zugesprochen werden.

Wie im Anschluß an diese Versuche gefunden wurde, zeigte sich der gleiche Unterschied hinsichtlich der Reduzierbarkeit auch, als man in Bezug auf Chromgehalt äquivalente Lösungen des grünen und violetten Chromsulfats auf dem üblichen chemischen Wege mit Zink und Salzsäure zu Chromoxydulsalz reduzierte. Die Versuche wurden in folgender Weise angestellt: In zwei kleine Bechergläser wurden je 5 g reinstes, granuliertes Zink gegeben und darüber Ligroin geschichtet. Dazu kamen gleiche Quanten äquivalenter Lösungen von grünem und violettem Chromsulfat, welche zuvor mit der gleichen Menge Salzsäure versetzt worden waren. Nach einigen Minuten wurden gleichzeitig den beiden Flüssigkeiten je 1 ccm entnommen und die darin vorhandene Menge Chromoxydulsalz jodometrisch bestimmt.

Wie die Ergebnisse zahreicher Versuche, von denen einige hier mitgeteilt seien, zeigen, steigt bei dem violetten Salz der Prozentgehalt des reduzierten Salzes viel schneller an.

Tabelle VII.

Konzentration der zu reduzierenden Lösungen	Versuchsdauer Minuten	Verbrauchte ccm $^{n}/_{10}$-Jodlösung pro 1 ccm Lösung	In 1 ccm entstandenes $CrSO_4$ (wasserfrei) mg	
In 100 ccm 8.44 g $Cr_2(SO_4)_3$, wasserfrei; die Lösung ist 6.7-fachnormal salzsauer	15	3.7	54.7	violettes Salz
	40	4.3	63.6	
	15	2.7	39.9	grünes Salz
	40	2.8	41.4	
In 100 ccm 8.44 g $Cr_2(SO_4)_3$, wasserfrei; die Lösung ist 2.5-fachnormal salzsauer	10	2.3	34.0	violettes Salz
	25	3.6	54.0	
	10	1.2	17.7	grünes Salz
	25	2.3	34.0	
In 100 ccm 8.44 g $Cr_2(SO_4)_3$, wasserfrei; die Lösung ist 0.5-fachnormal salzsauer	10	0.5	7.4	violettes Salz
	25	2.2	33.2	
	10	0.35	5.2	grünes Salz
	25	0.95	14.0	

Aus diesen Versuchen folgt unzweifelhaft, daß die violetten Chromoxydsalze nicht nur elektrolytisch, sondern — unter den hier gewählten Versuchsbedingungen wenigstens — auch durch Zink und Salzsäure leichter reduziert werden als ihre Isomeren. Es folgt aber nicht daraus, daß die grünen Chromoxydsalze durch das letztgenannte Reduktionsmittel nicht auch völlig zu Oxydulsalz reduziert werden könnten.

Arbeitet man unter anderen als den hier gewählten Versuchsbedingungen, wendet man namentlich sehr stark salzsaure Lösungen an, so werden bekanntlich auch die grünen Chromoxydsalze rasch und vollständig zu Oxydulsalzen reduziert.

Faßt man die Resultate unserer quantitativen Versuche zusammen, so ergeben sich als hinsichtlich der Stromausbeute günstigste Bedingungen für die elektrolytische Reduktion der Chromoxydsalze zu Oxydulsalzen die folgenden:

1. Anwendung violetter Chromoxydsalze in möglichst konzentrierter, mäßig saurer Lösung;
2. Elektrolyse mit einer Stromdichte von etwa 2.5 Amp./qdm.;
3. Verwendung präparierter Bleikathoden.

Unter Einhaltung dieser Versuchsbedingungen lassen sich unschwer auch größere Mengen ziemlich konzentrierter und auch ziemlich reiner Chromoxydulsalz-Lösungen gewinnen, welche die für derartige Lösungen charakteristische, schöne, rein blaue Färbung zeigen; doch erfordert ihre Darstellung natürlich nicht unerhebliche Zeit. Dies ist namentlich dann der Fall, wenn das angewandte Chromoxydsalz möglichst vollständig reduziert werden soll. Die am Schluß derartiger Versuche sich ergebende durchschnittliche Stromausbeute ist erheblich geringer wie bei den oben mitgeteilten, nur für kürzere Zeit durchgeführten Versuchen. Dies liegt ohne Zweifel daran, daß bei jenen Versuchen, von denen einige weiter unten angeführt sind, die Kathodenflüssigkeit nicht durch beständiges Rühren in Bewegung gesetzt wurde, so daß bei fortschreitender Reduktion die Umgebung der Kathode mehr und mehr an den zu reduzierenden Chromiionen verarmte. Wenn durch fortdauernde Bewegung der Lösung der Kathode die zu reduzierenden Ionen rasch zugeführt würden, würde sicher, wie in allen ähnlichen Fällen, die Stromausbeute auch im vorliegenden Falle erheblich gesteigert werden. Allerdings müßte dafür gesorgt werden, daß bei einer solchen Operation keine Luft in die Flüssigkeit gelangen könnte, die sofort eine Wiederoxydation des entstandenen Chromoxydulsalzes bewirken würde.

Bei den nachstehend mitgeteilten Dauerversuchen ist die Stromausbeute nur annähernd ermittelt, indem lediglich die während des

Versuches herrschende mittlere Stromstärke an einem in den Stromkreis eingeschalteten Ampèremeter abgelesen wurde.

Tabelle VIII.
In 116 ccm 13.99 g Chromsulfat (wasserfrei). Stromstärke 2 Amp., Stromdichte 2.5 Amp./qdm.

Versuchsdauer Minuten	Entstandenes $CrSO_4$ g	Reduziertes Salz %	Durchschnittliche Stromausbeute %
50	4.29	40.6	46
100	6.66	64.2	36
150	8.45	80.8	30

Tabelle IX.
In 116 ccm 10.12 g violettes Chromchlorid (wasserfrei). Stromstärke 2 Amp., Stromdichte 2.5 Amp./qdm.

Versuchsdauer Minuten	Entstandenes $CrCl_2$ g	Reduziertes Salz %	Durchschnittliche Stromausbeute %
40	2.954	35.9	45.8
144	5.817	76.7	24.0
267	7.004	95.7	17.5

Wenn aus unseren Versuchen auch zu entnehmen ist, daß die violetten Chromoxydsalze mit erheblich besserer Stromausbeute zu Oxydulsalzen zu reduzieren sind wie ihre grünen Isomeren, so können doch auch diese letzteren in manchen Fällen mit Vorteil für die elektrolytische Gewinnung von Chromoxydullösungen bezw. Chromoxydulsalzen benutzt werden, wie dies bereits aus der mehrfach erwähnten Boehringerschen Patentschrift hervorgeht.

Die grünen Salze haben nämlich, ganz abgesehen von ihrer viel leichteren Zugänglichkeit, vor den violetten Salzen den Vorzug der sehr viel größeren Löslichkeit. Dadurch kann aber die geringere Stromausbeute, die sich bei der elektrolytischen Reduktion äquimolekularer Lösungen der beiden isomeren Salze für die grüne Modifikation ergibt, bis zu einem gewissen Grade zu deren Gunsten wieder ausgeglichen werden. Denn eine größere Salzkonzentration wirkt ohne Zweifel steigernd auf die Ausbeute. Will man daher für irgendwelche Zwecke[1]) Chromoxydullösungen herstellen, die

[1]) Vergleiche in dieser Hinsicht die in der nachstehenden Arbeit von W. Traube und W. Passarge mit Hilfe von Chromoxydullösungen auszuführenden Reduktionen. Die Anwendung elektrolytisch her-

relativ reich an Oxydulsalz sind, in denen andererseits ein größerer Gehalt an nichtreduziertem Chromoxydsalz aber nicht schädlich wirkt, so wird man mit Vorteil von den grünen Salzen ausgehen. Eine konzentrierte grüne Chromoxydlösung elektrolytisch ebenso vollständig zur Oxydullösung zu reduzieren, wie es bei der violetten Lösung möglich ist, dürfte nach unseren Erfahrungen allerdings schwer halten.

Über einige neue Salze des zweiwertigen Chroms.

Die aus den violetten Chromoxydsalzen dargestellten, möglichst reinen und konzentrierten Chromoxydulsulfat- bezw. Chromchlorürlösungen wurden von uns benutzt, um einige neue Salze des zweiwertigen Chroms mit organischen Säuren darzustellen.

Während man bekanntlich durch Zusatz von Natriumacetat zu den durch Zink und Salzsäure reduzierten Chromoxydlösungen unschwer das in Wasser kaum lösliche rote Chromoacetat erhält, gelingt es nicht, auf entsprechendem Wege das bisher noch unbekannte Chromoformiat zu gewinnen. Durch Versetzen einer durch Zink und Salzsäure reduzierten Chromchloridlösung mit Natriumformiat erhält man nur eine aus Zinkformiat oder Chromiformiat bestehende Krystallisation, der lediglich geringe Mengen des relativ leicht löslichen Chromoformiats beigemischt sind.

Wohl aber erhält man letzteres beim Zusetzen von Natriumformiat zu einer nach den obigen Vorschriften elektrolytisch hergestellten Chromchlorürlösung.

Die unter Ligroin befindliche Lösung von elektrolytisch dargestelltem Chromchlorür wird allmählich mit etwa der berechneten Menge festen, fein gepulverten Natriumformiats unter vorsichtigem Erwärmen der Lösung auf dem Dampfbade versetzt. Die ursprünglich hellblaue Lösung wird hierbei tief dunkelblau. Dann färbt sie sich blaurot, bis sich schließlich ein feines rotes Krystallpulver des Chromoformiats absetzt. Man läßt die Lösung nun erkalten, jedoch nicht auf 0°, damit sich nicht etwa zu viel Natriumformiat zugleich abscheidet, und saugt das rote Krystallpulver ab. Man muß bei dieser Operation allerdings Sorge tragen, daß die Krystalle immer von Ligroin bedeckt bleiben. Schließlich wird der Niederschlag auf Ton gestrichen, in einen Exsiccator über Schwefelsäure gebracht und

---

gestellter Chromoxydullösungen ist hier deshalb von Vorteil, weil solche Lösungen auf dem gleichen Wege immer wieder regeneriert werden können, was bei einer mit Hilfe von Zink und Salzsäure gewonnenen Chromoxydullösung nicht ohne weiteres möglich ist.

dieser rasch evakuiert. Nachdem es trocken geworden, wird das noch viel Alkalisalz enthaltende Pulver mit Ligroin überschichtet und in sehr wenig luftfreiem Wasser durch vorsichtiges Erwärmen gelöst[1]). Wird die dunkelblaue Lösung darauf rasch abgekühlt, so scheiden sich rote Würfel ab, während die darüber stehende Mutterlauge von tiefblauer Farbe ist. Ein Zusatz von starker Ameisensäure ist für das Umkrystallisieren günstig. Das zweimal umkrystallisierte Salz ist analysenrein.

0.2188 g Sbst.: 0.1083 g CO_2, 0.0665 g H_2O. — 0.2517 g Sbst.: 0.1081 g Cr_2O_3.

$Cr(H.COO)_2 + 2H_2O$. Ber. C 13.48, H 3.40, Cr 29.21.
Gef. » 13.50, » 3.40, » 29.41.

Um den Beweis zu führen, daß es sich um eine Chromoxydulverbindung handelte, wurde eine gewogene Menge des Salzes durch Luftsauerstoff oxydiert und der hierbei verbrauchte Sauerstoff gemessen.

Ein Salz der Zusammensetzung $Cr(H.COO)_2 + 2H_2O$ erfordert für den Übergang in Chromiformiat 4.49 % seines Gewichts an Sauerstoff. Bei einem Versuch absorbierte die Lösung von 0.2637 g Sbst. 8.6 ccm Sauerstoff (19°, 748 mm), d. h. 4.28 % ihres Gewichts.

Versetzt man eine durch elektrolytische Reduktion erhaltene, möglichst konzentrierte Chromchlorürlösung mit Ammoniumformiat an Stelle von Natriumformiat, so scheidet sich ein in schönen Nadeln krystallisierendes Doppelsalz von Ammoniumformiat und Chromoformiat von der Zusammensetzung $(NH_4)Cr(H.COO)_3$ aus, welches eine hell braunrote Farbe zeigt.

Es ist an der Luft wenig beständig und ließ sich auch nicht unzersetzt umkrystallisieren, weshalb die Analyse des Salzes mit einem direkt gewonnenen Präparat ausgeführt werden mußte.

0.1207 g Sbst.: 0.0766 g CO_2, 0.0463 g H_2O. — 0.1699 g Sbst.: 10 ccm N (17°, 761 mm). — 0.2539 g Sbst.: 0.0920 g Cr_2O_3.

$(NH_4)Cr(H.COO)_3$. Ber. C 17.55, H 3.43, N 6.83, Cr 25.36.
Gef. » 17.31, » 4.29, » 6.94, » 24.81.

Chromoglykolat.

Eine unter Ligroin befindliche, elektrolytisch hergestellte Lösung von Chromchlorür wird mit Eiswasser gekühlt und dann langsam unter Rühren das Doppelte der theoretisch berechneten Menge

[1]) Soll Chromoformiat umkrystallisiert werden, so darf es nicht zu lange Zeit im getrockneten Zustande sich befunden haben. Das trockne Salz verliert, ohne daß es sein Aussehen ändert, nach einiger Zeit die Fähigkeit, sich in Wasser vollständig aufzulösen.

Natrium-glykolat in kleinen Portionen zugefügt. Die Umsetzung des Alkaliglykolats zu Chromoglykolat erfolgt sofort, indem das farblose Pulver des ersteren sich in einen roten Niederschlag verwandelt, der rasch abgesaugt, auf Ton abgepreßt und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet wird. Auch dieses Salz läßt sich unter ähnlichen Vorsichtsmaßregeln umkrystallisieren wie das Formiat. Die Analyse des reinen Salzes ergab auf die Formel $Cr(C_2H_3O_3)_2 + H_2O$ stimmende Zahlen.

0.1154 g Sbst.: 0.0924 g CO_2, 0.0383 g H_2O. — 0.1154 g Sbst.: 0.0397 g Cr_2O_3.

$Cr(C_2H_3O_3)_2 + H_2O$. Ber. C 21.81, H 3.66, Cr 23.63.
Gef. » 21.84, » 3.71, » 23.54.

Das Salz ist wie das Formiat in Wasser leicht löslich, und zwar mit blauer Farbe.

Chromo-malonat und Natrium-chromo-malonat.

Versetzt man eine heiße konzentrierte Lösung von Natrium-malonat, die mit Ligroin überschichtet ist, mit elektrolytisch dargestellter Chromchlorürlösung, so fällt, falls das Alkalimalonat im Überschuß vorhanden ist, ein prächtig blau gefärbtes Salz in langen Nadeln aus. Diese können bei einigermaßen raschem Arbeiten auch unter Luftzutritt abgesaugt und auf Ton im Exsiccator oder auch an der Luft getrocknet werden. Das Salz kann jedoch aus Wasser nicht umkrystallisiert werden, da es sich aus der tiefblauen wäßrigen Lösung nicht unverändert ausscheidet, sondern sich teilweise in das weiterhin beschriebene rote Chromo-malonat verwandelt. Das blaue Salz wurde deshalb ohne weitere Reinigung analysiert, wobei es sich als ein Doppelsalz, bestehend aus je einem Molekül Natrium-malonat und Chromo-malonat erwies, das mit vier Molekülen Wasser krystallisiert.

0.1234 g Sbst.: 0.0837 g CO_2, 0.0276 g H_2O. — 0.6242 g Sbst.: 0.1273 g Cr_2O_3, 0.2334 g Na_2SO_4.

$Na_2Cr(C_3H_2O_4)_2 + 4H_2O$. Ber. C 19.26, H 3.23, N 12.29, Cr 13.90.
Gef. » 18.50, » 2.53, » 12.11, » 13.96.

Die nicht ganz befriedigenden Analysenzahlen sind auf die Unmöglichkeit zurückzuführen, das Salz durch Umkrystallisieren zu reinigen. Über die Natur des Salzes als eines Doppelsalzes der angenommenen Zusammensetzung kann aber ein Zweifel nicht bestehen, da es gelang, dasselbe mit seinen charakteristischen Eigenschaften aus reinem Chromomalonat und Natriummalonat synthetisch herzustellen. Das Salz absorbierte in wäßriger Lösung bei seinem Übergang in Chromimalonat 2.17 % Sauerstoff, während der theoretische Wert 2.14 % ist.

0.2885 g des Salzes hatten 4.9 ccm O (21°, 762 mm) aufgenommen.

Das Natriumchromomalonat ist in trocknem Zustande an der Luft eine Zeitlang haltbar. Seine Lösung in Wasser ist blau und färbt

sich bei Luftzutritt unter Sauerstoffaufnahme allmählich violett. Beim Erhitzen an der Luft oxydiert sich das getrocknete Salz unter Erglühen; der Rückstand ist gelbes Natriumchromat.

Versetzt man eine heiße konzentrierte Lösung von Natriummalonat bei Luftabschluß mit viel Chromchlorürlösung, so fällt neben dem blauen Pulver des Natriumchromomalonats ein feinpulveriger bordeauxroter Niederschlag von normalem Chromo-malonat aus. Man erhält diesen letzteren frei von dem blauen Salz, wenn man bei der Fällung freie Malonsäure zufügt und die Flüssigkeit einige Zeit auf dem Dampfbade erwärmt. Das rote Salz wird dann abgesaugt und mit warmem Wasser gut ausgewaschen, wonach es analysenrein ist.

0.2826 g Sbst.: 0.1964 g CO_2, 0.0816 g H_2O. — 0.4910 g Sbst.: 0.1945 g Cr_2O_3.

$CrC_3H_2O_4 + 2H_2O$. Ber. C 18.94, H 3.16, Cr 27.36.
Gef. » 18.95, » 3.23, » 27.10.

Sauerstoffabsorption der sauren Lösung beim Übergang in Chromoxydsalzlösung: Ber. 4.20. Gef. 4.44. 0.1615 g Sbst. absorbierten 5.6 ccm O (19°, 752 mm).

Das neutrale Chromomalonat zeichnet sich durch bemerkenswerte Beständigkeit aus. Es oxydiert sich an der Luft nur ziemlich langsam und kann, da es in Wasser so gut wie unlöslich ist, mit Wasser, auch bei Luftzutritt, gekocht werden, ohne daß es sich innerhalb kürzerer Zeit wesentlich verändert. In verdünnten Mineralsäuren lösen sich die roten Krystalle mit blauer Farbe auf, und eine solche Lösung ist natürlich, wie jede Chromoxydullösung, äußerst luftempfindlich.

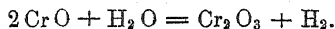
Vermischt man das rote Salz mit dem Doppelten der äquivalenten Menge Natriummalonat und erhitzt das Gemisch mit wenig Wasser bei Luftabschluß auf dem Wasserbade, so verwandelt es sich allmählich in die blauen Krystalle des Natriumchromomalonats, von denen oben die Rede war.

182. Wilhelm Traube und Willibald Passarge: Über das Verhalten der Chromoxydul-Salze zu Acetylen und über die reduzierenden Wirkungen der Salze des zweiwertigen Chroms.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 3. Juli 1916.)

Die Salze des zweiwertigen Chroms gehören infolge ihrer sehr großen Neigung, in Chromoxydsalze überzugehen, zu den, namentlich in wäßriger Lösung, kräftig reduzierend wirkenden Agenzien, ähnlich den Salzen des zweiwertigen Eisens, Mangans und Zinns. Die Chromoxydulsalze übertreffen jedoch in ihrer Verwandtschaft zum Sauerstoff erheblich diese letzteren Salze, insofern sie im Gegensatz zu ihnen die Fähigkeit besitzen, direkt die Moleküle des Wassers zu zerlegen. Nur neutrale Lösungen der Chromoxydulsalze, und auch diese nur bei gewöhnlicher Temperatur, sind beständig. Erhitzt man sie oder fügt ihnen eine Säure zu, so setzt alsbald eine langsame Wasserstoffentwicklung und damit Übergang der Oxydulsalze in Oxydsalze ein:

$$2\,CrO + H_2O = Cr_2O_3 + H_2.$$

Mit dieser Fähigkeit zur direkten Wasserzerlegung hängt offenbar die weitere Eigenschaft der Salze zusammen, bei Gegenwart von Wasser oder Säure auch auf Verbindungen mit doppelter oder dreifacher Kohlenstoffbindung reduzierend zu wirken, also Wasserstoff an diese Verbindungen anzulagern, eine Fähigkeit, die nach den bisherigen Beobachtungen den anderen als Reduktionsmittel angewandten Salzen fehlt.

Die erste und bisher einzige Beobachtung über die Reduktion ungesättigter organischer Verbindungen mit Hilfe von Chromoxydulsalzen verdanken wir Berthelot[1]). Gelegentlich seiner bekannten Untersuchungen über das Verhalten des Acetylens zu Metallsalzlösungen, insbesondere ammoniakalischen Metallsalzlösungen, beobachtete er, daß Acetylen von einer ammoniakalischen, mit Salmiak versetzten Chromoxydulsulfat-Lösung absorbiert wurde, daß sich aus der Lösung nach einiger Zeit aber ein anderes Gas entwickelte, nämlich Äthylen. Berthelot nahm an, daß sich in der ammoniakalischen Chromoxydullösung zunächst eine besondere Verbindung des Chromosalzes mit dem Acetylen bildet, die dann sekundär unter Abgabe von Äthylen zerfällt.

---

[1]) A. ch. [4] 9, 401.

Nach Berthelot soll ferner nur die ammoniakalische Chromoxydulsalzlösung, nicht dagegen die saure Lösung der Salze imstande sein, die Reduktion des Acetylens zu Äthylen zu bewirken.

Diese letztere Angabe Berthelots haben wir nicht bestätigen können; wir fanden im Gegenteil, daß gerade die leicht darstellbaren sauren Chromoxydullösungen das Acetylen sehr glatt in Äthylen überführen. Um diese Wirkung der sauren Chromoxydulsalzlösungen zu erweisen, verfuhren wir folgendermaßen.

Eine Mariottesche Flasche von etwa 1 $^1/_2$ l Inhalt wurde mit Acetylen gefüllt und in die Flasche zuerst 100 ccm 10-prozentige Salzsäure und darauf eine Lösung von Chromchlorür gebracht, die durch Reduktion von 70 g käuflichem grünem Chromchlorid mit Hilfe von überschüssigem granuliertem Zink und etwa 120 ccm 25-prozentiger Salzsäure gewonnen worden war. Die Flüssigkeiten wurden durch den unteren, mit einem einfach durchbohrten Gummistopfen verschlossenen Tubus in die Mariottesche Flasche gedrückt, während durch den oberen Tubus, der ebenfalls durch einen einfach durchbohrten Gummistopfen verschlossen war, das entsprechende Volumen Acetylengas entwich. Die Flasche, in der sich nunmehr noch etwa 1.2 l Acetylen befanden, wurde darauf gut verschlossen und eine Stunde auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Gewöhnlich war nach dieser Zeit — bisweilen auch schon erheblich früher — alles Acetylen verschwunden, was man daran erkannte, daß beim Durchleiten des Gases durch ammoniakalische Silberlösung kein Niederschlag oder Trübung entstand. Das resultierende von Acetylen freie Gas wurde in zahlreichen Fällen der Analyse unterworfen. Als Resultat sei das Folgende angeführt: Von 100 ccm des Gases wurden in der Bunteschen Bürette durch verdünntes Bromwasser 98.2 ccm absorbiert. Der Gasrest wurde mit Sauerstoff gemischt in der Explosionspipette der Wirkung des Induktionsfunkens ausgesetzt. Es erfolgte keine Kontraktion, so daß die Anwesenheit von Wasserstoff oder Äthylen ausgeschlossen war. Der durch Bromwasser nicht absorbierte Gasrest dürfte sonach lediglich aus Luft bezw. Stickstoff bestanden haben, die dem angewandten Acetylen von vornherein beigemischt war.

Bringt man das Acetylen nicht durch Schütteln mit der reduzierenden Lösung in Berührung, sondern läßt das Gas einen oder zwei Tage über der Chromchlorürlösung stehen, so erfolgt auch hier vollständige Reduktion; doch enthält das gebildete Äthylen dann nicht unbeträchtliche Mengen Wasserstoff. Die Entstehung von Äthan ließ sich auch in diesem Falle nicht nachweisen. Zur Prüfung auf dieses Gas behandelte man eine größere Menge des bei der Reduktion des

Acetylens erhaltenen Gases mit Bromwasser, befreite das übrigbleibende Gas mit Hilfe von Palladium vom Wasserstoff und mischte den Gasrest mit Sauerstoff. Auch hier rief der Induktionsfunke keine Kontraktion hervor, ein Beweis, daß Äthangas nicht vorhanden war. Um die Natur des bei der Reduktion des Acetylens mit Chromchlorür entstehenden Gases als Äthylen noch besonders zu erweisen, wurden in einem größeren Versuch eine Anzahl — etwa 10 — Liter des Gases in eine abgekühlte Mischung von Brom und Wasser geleitet. Die dabei entstandene Verbindung erwies sich durch ihren Siedepunkt als Äthylenbromid.

In dem oben angeführten Beispiel war die Menge des zur Reduktion des Acetylens dienenden Chromchlorürs nicht unerheblich größer, als die Theorie erfordert hätte, und die Reduktionskraft der Lösung war deshalb auch noch nicht erschöpft. Man kann die Überführung des Acetylens in Äthylen, wie wir weiter fanden, aber auch durch eine der Theorie nach ungenügende Menge Chromchlorür bewirken, wenn man dafür sorgt, daß das bei der Reduktion entstehende Chromchlorid sogleich wieder in Chlorür übergeführt wird, so daß das letztere gleichsam als Katalysator wirkt. Diese Überführung kann im Versuche durch Zufügen von Zink und Salzsäure bewirkt werden und man hat dann sogar nicht nötig, vom Chromchlorür auszugehen, sondern kann dafür direkt das Chlorid benutzen, welches durch das anwesende Zink eben sogleich zu Chlorür reduziert wird. Dieses letztere wird dann auch im weiteren Verlaufe des Versuches immer wieder neu gebildet, sobald es zur Überführung eines Teiles des angewandten Acetylens in Äthylen gedient und sich dabei in Chlorid verwandelt hatte.

Die Versuchsanordnung, deren wir uns bedienten, war die folgende: Eine starkwandige Druckflasche von 435 ccm Inhalt, die mit einem gut schließenden Hahn versehen war, wurde mit Acetylen gefüllt und in dieselbe, während sich ihre Mündung unter Wasser befand, sehr schnell ein Reagensglas eingeführt, das 22 ccm 24-prozentige Salzsäure, 4 g reines, zerriebenes Zink und 4 g käufliches, wasserhaltiges Chromchlorid enthielt. Die Flasche wurde sofort verschlossen und auf der Schüttelmaschine geschüttelt, bis alles Zink aufgelöst war. In der Flasche herrschte starker Druck, und sobald man den Hahn öffnete, entwich ein Gas, das in ammoniakalischer Silberlösung keinen Niederschlag hervorbrachte, also frei von Acetylen war.

Als 95 ccm des Gases in der Hempelschen Bürette bezw. Pipette mit Bromwasser behandelt wurden, absorbierte dieses 26 ccm, so daß also 27.4 % des Gases Äthylen waren. 37 ccm des von Bromwasser nicht aufgenommenen Gases wurden darauf mit Palla-

dium zusammengebracht, welches das Gas bis auf 0.3 ccm absorbierte. Äthan konnte also auch in diesem Falle in nennenswerter Menge nicht gebildet worden sein.

Zufolge der Analyse bestand das in der Druckflasche nach beendeter Reaktion befindliche Gas aus 27.4 % Äthylen und 71.4 % Wasserstoff. Der Berechnung nach werden aus 4 g Zink 1470 ccm Wasserstoff (20°, 760 mm) entwickelt. Das Volumen des angewandten Acetylens betrug 435 ccm (Kubikinhalt der Flasche) weniger 26 ccm (Kubikinhalt des eingeführten Reagensglases), d. h. also 409 ccm. Wurde ein diesem Volumen gleiches Wasserstoffvolumen zur Reduktion des Acetylens verbraucht, so mußten in der Flasche neben 409 ccm Äthylen 1470 — 409 = 1061 ccm Wasserstoff enthalten sein, d. h. das Gasgemisch mußte aus 27.8 % Äthylen und 72.8 % Wasserstoff bestehen. Diese Werte wurden, wie angegeben, sehr angenähert auch bei der Analyse erhalten.

Ähnliche Versuche mit entsprechenden Ergebnissen wurden in größerer Zahl ausgeführt; an den Resultaten wurde nichts geändert, als an Stelle der konzentrierten Salzsäure eine größere Menge verdünnterer Säure angewendet und die Menge des Chromchlorids noch etwas herabgesetzt wurde.

Daß das bei diesen letzten Versuchen auf das Acetylen wirkende Agens wirklich nur das Chromchlorür ist, geht daraus hervor, daß in Versuchen, bei denen das Acetylen mit Zink und Salzsäure allein unter Druck behandelt wurde, keine wesentliche Veränderung des Acetylens beobachtet werden konnte; bei ferneren Versuchen auch dann nicht, wenn man in den Versuch statt des Chromchlorids andere Chloride wie Eisenchlorür oder Manganchlorür einführte. Das Gelingen der Reduktion ist also ausschließlich an die Anwesenheit von Chromoxydulsalzen geknüpft.

Acetylen kann bekanntlich auch mit Hilfe von verschiedenen anderen Reduktionsmitteln reduziert werden, wobei aber immer Gemische von Äthylen mit Äthan erhalten werden. Das Charakteristische der Wirkung der Chromoxydullösungen besteht darin, daß die Reduktion des Acetylens bei der Stufe des Äthylens stehen bleibt. Da es andrerseits möglich ist, die bei der Reduktion entstehende Chromchloridlösung immer wieder in die wirksame Chlorürlösung überzuführen, so ist mit dem Verfahren vielleicht die Aufgabe zu lösen, auch in großem Maßstabe technisch Äthylen aus Acetylen zu gewinnen. Hierfür würde allerdings nicht die Regenerierung des Chromoxyduls mit Hilfe von Zink und Salzsäure in Frage

kommen, sondern die elektrolytische Reduktion, die sich auch ausführen läßt[1]).

Daß das Acetylen von Chromoxydulsalzlösungen — wenigstens unter den von uns gewählten Versuchsbedingungen — nicht weiter als bis zum Äthylen reduziert wird, hängt vielleicht mit der erheblich größeren Löslichkeit des Acetylens gegenüber dem Äthylen in wäßrigen Flüssigkeiten zusammen; vielleicht auch, wie Berthelot annahm, mit der Bildung von Zwischenprodukten, deren Natur noch festzustellen wäre.

Die Reduktions- bezw. Wasserstoff anlagernde Wirkung der Chromoxydulsalze ist, wie wir weiter fanden, durchaus nicht auf das Acetylen beschränkt, auch nicht auf Fälle, bei denen es sich darum handelt, dreifache Kohlenstoffbindungen in doppelte überzuführen. Es können vielmehr unter Umständen auch Verbindungen mit doppelter oder dreifacher Kohlenstoffbindung zu gesättigten Verbindungen reduziert werden. So konnten wir z. B. mit Hilfe von Chromchlorürlösungen Fumar- und Maleinsäure zu Bernsteinsäure und sowohl Zimtsäure aus auch Phenyl-propiolsäure zu Hydrozimtsäure reduzieren.

Reduktion der Malein- und Fumarsäure.

Man reduzierte 10 g käufliches, grünes Chromchlorid mit Hilfe von Zink und konzentrierter Salzsäure, trennte die blaue, zinkhaltige Chromchlorürlösung, ohne sie mit der Luft in Berührung zu bringen, von nicht angegriffenem Zink, überschichtete sie mit Ligroin und fügte zu der Flüssigkeit eine Auflösung von 2 g Maleinsäure in Wasser. Die Lösung wurde etwa eine Stunde auf einer Temperatur von 100° gehalten und wurde, nachdem sie erkaltet war, mehrfach ausgeäthert. Nach dem Verdampfen des Äthers verblieben 1.2 g einer schön krystallisierenden Substanz, die sich durch ihren Schmelzpunkt als Bernsteinsäure erwies.

1 g Fumarsäure wurde in eine Lösung eingetragen, die durch Reduktion von ca. 5 g Chromchlorid bereitet worden war, und die man mit Ligroin überschichtet hatte. Das Gemisch wurde eine Stunde auf 100° gehalten und nach Entfernung des Ligroins ausgeäthert. Nach dem Verdampfen des Äthers verblieben 0.6 g Bernsteinsäure.

---

[1]) Vergl. in dieser Beziehung die voranstehende Mitteilung von W. Traube und A. Goodson, sowie das D. R.-P. 115464 der Firma Boehringer & Söhne.

Reduktion der Zimtsäure und Phenyl-propiolsäure.

Sehr auffallend war es, daß es nicht gelang, Zimtsäure durch saure Chromoxydullösungen zu reduzieren. Bei Versuchen, die ebenso angeordnet waren wie die eben beschriebenen mit Fumar- und Maleinsäure, wurde stets unveränderte Zimtsäure zurückerhalten.

Wandte man aber Chromchlorürlösungen an, die mit einer hinreichenden Menge Natronlauge versetzt waren, so erfolgte auch die Reduktion der Zimtsäure.

Man reduzierte ca. 10 g Chromchlorid mit Zink und Salzsäure zu Chlorür, trennte die blaue Lösung vom nicht verbrauchten Zink und versetzte sie, nachdem man sie mit Ligroin überschichtet hatte, mit einer solchen Menge Alkalilauge, daß nach anfänglicher Ausfällung das Zinkhydroxyd wieder in Lösung ging, so daß in der Flüssigkeit nur das ausgeschiedene Chromoxyduloxyd suspendiert blieb. Zu dieser Flüssigkeit fügte man nun eine alkalische Lösung von 0.4 g Zimtsäure und erwärmte sie eine Stunde lang auf dem Wasserbade. Darauf wurde die Flüssigkeit angesäuert und mit Äther extrahiert. Nach dem Verdampfen des Äthers verblieb ein Öl, das beim Reiben mit dem Glasstabe allmählich erstarrte. Die Substanz schmolz nach dem Umkrystallisieren bei 46°, war also Hydrozimtsäure.

Wie bemerkt sei, können auch Fumar- und Maleinsäure mit Hilfe solcher mit Alkali übersättigten Chromchlorürlösungen ebensogut reduziert werden wie durch die sauren Lösungen.

Der Wirkung der mit Alkali übersättigten Chromchlorürlösung wurde auch eine Lösung von phenylpropiolsaurem Natrium ausgesetzt und es wurde hierbei bei Anwendung von 2 g des letzteren ca. 1 g Hydrozimtsäure erhalten.

Einwirkung von Chromoxydulsalzen auf sauerstoffhaltige Verbindungen des Stickstoffs.

Sehr energisch wirken Chromoxydulsalze auf die sauerstoffhaltigen Verbindungen des Stickstoffs ein. So entsteht, wie Kohlschütter[1]) zeigte, aus Stickoxyd bei der Einwirkung der Salze gleichzeitig Ammoniak und Hydroxylamin.

Wir haben das Verhalten der Chromoxydulsalzlösungen, und zwar saurer sowohl wie der mit Alkali übersättigten, zu anderen sauerstoffhaltigen Verbindungen des Stickstoffs untersucht.

Bezüglich der Reduktion des Stickoxyduls zu Stickstoff durch Chromosalze sei von mehreren Versuchen hier der folgende angeführt.

---

[1]) B. 37, 3053 [1904].

25 ccm Stickoxydulgas, welches etwa 0.8% fremde Gase enthielt, wurden über Quecksilber in eine graduierte Röhre gefüllt und dazu blaue ammoniakalische Chromchlorürlösung im Überschuß gebracht. Man ließ das Ganze 5 Tage stehen, wobei das Gasvolumen infolge der Entwicklung von Wasserstoff aus der Chromoxydullösung auf 48 ccm anwuchs. Das Gas wurde darauf, um etwa unangegriffenes Stickoxydul zu entfernen, mit einer genügenden Menge Wasser geschüttelt; doch nahm hierbei sein Volumen nicht ab, ein Beweis, daß Stickoxydul nicht mehr vorhanden war. Wurde nunmehr in das Gas ein Palladiumblech eingeführt, so erfuhr jenes eine Kontraktion auf 24 ccm. Dieses Gas erwies sich als Stickstoff, indem ein in dasselbe eingeführter brennender Holzspan erlosch.

Reduktion von Salpetersäure zu Ammoniak vermittels Chromchlorürs.

Setzt man zu einer sauren Chromoxydullösung ein Nitrat, so ist binnen kurzer Zeit in der Flüssigkeit Ammoniak nachweisbar; doch erfolgt die Reduktion nicht quantitativ.

Eine mit Alkali versetzte Chromchlorürlösung führt dagegen Salpetersäure vollständig in Ammoniak über, so daß man sich dieses Reduktionsmittels statt der bisher in der Analyse angewandten bedienen könnte, wenn es sich darum handelt, Salpetersäure durch Überführung in Ammoniak quantitativ zu bestimmen.

Bei unseren Versuchen benutzten wir die für die Ausführung derartiger Analysen übliche Apparatur; nur war der Stopfen des zur Aufnahme des Nitrats und des Reduktionsmittels dienenden Destillationskolbens doppelt durchbohrt. Durch die eine Bohrung ging der gewöhnliche Kjeldahlsche Aufsatz, durch die andere war ein Glasrohr geführt, das mit einer Wasserstoffquelle verbunden war, so daß der Apparat mit Wasserstoff gefüllt werden konnte. Dies war nötig, um eine Oxydation des Chromoxyduls durch den Luftsauerstoff zu verhüten.

In den Kolben kam zunächst das zu reduzierende Kaliumnitrat nebst festem Natriumhydroxyd in großem Überschuß. Dann wurde ein Wasserstoffstrom durch die Apparatur geleitet, bis die Luft in dieser durch Wasserstoff verdrängt war. Der Wasserstoffstrom wurde nun unterbrochen und durch dasselbe Zuleitungsrohr Chromchlorürlösung in reichlichem Überschuß zugegeben, doch so, daß die Flüssigkeit alkalisch blieb. Das entstandene Ammoniak wurde nach Verlauf einiger Zeit übergetrieben, in $^{n}/_{10}$-Salzsäure aufgefangen und der Überschuß der letzteren zurücktitriert.

I. Angewandt 0.3994 g KNO_3: Ber. 0.0673 g NH_3. Gef. 0.0660 g NH_3.
II. Angewandt 0.3493 g KNO_3: Ber. 0 0588 g NH_3. Gef. 0.0576 g NH_3.
III. Angewandt 0.3493 g KNO_3: Ber. 0.0588 g NH_3. Gef. 0.0583 g NH_3.

Reduktion von Hydroxylamin zu Ammoniak durch Chromoxydul-Salze bei Gegenwart von Alkalien.

Bei der Ausführung dieser Reduktion konnte natürlich nicht die Hydroxylaminsalz-Lösung alkalisch gemacht werden, bevor die reduzierende Lösung zugesetzt war, weil sonst ein vorzeitiger Zerfall des Hydroxylamins eingetreten wäre. Man verfuhr deshalb so, daß unter Benutzung des beim vorigen Versuche beschriebenen Apparats der Lösung des Hydroxylamins zuerst die saure Chromolösung zugefügt und dann eine stark konzentrierte Alkalilösung zugegeben wurde, worauf man sogleich mit der Destillation begann.

I. Angew. 0.3944 g $(NH_3O)_2H_2SO_4$: Ber. 0.0810 g NH_3. Gef. 0.0798 g NH_3.
II. Angew. 0.2601 g $(NH_3O)_2H_2SO_4$: Ber. 0.0536 g NH_3. Gef. 0.0540 g NH_3.

Sehr bemerkenswert war es, daß es nicht gelang, salpetrige Säure quantitativ zu Ammoniak zu reduzieren, selbst dann nicht, als man die mit Alkali übersättigte Chromchlorürlösung anwandte, die, wie erwähnt, Salpetersäure wie auch Hydroxylamin vollständig in Ammoniak überführt. Die bei den Reduktionsversuchen mit Nitrit sich ergebenden Werte für Ammoniak lagen alle weit unter dem theoretischen Werte, besonders dann, als man die Flüssigkeit sofort nach Zugabe des Chromchlorürs zur alkalischen Nitritlösung erhitzte oder wenn man das Chromchlorür einer schon erhitzten alkalischen Nitritlösung zufügte. Die relativ besten Werte wurden erhalten, als man kalte, stark alkalische Nitritlösungen längere Zeit mit dem Reduktionsmittel in Berührung ließ. Vielleicht ist die intermediäre Bildung von Ammoniumnitrit, das anderweitig zerfällt, die Ursache der unbefriedigenden Resultate.

Wir haben schließlich auch versucht, Oxime mit Hilfe von Chromosalzen zu Aminen zu reduzieren, was in der Tat möglich ist, wie am Beispiel des Benzaldoxims festgestellt wurde.

4 g Benzaldoxim wurden in Natronlauge gelöst und zu einer unter Ligroin befindlichen, mit Alkali versetzten Chromchlorürlösung gefügt. Nachdem das Gemisch längere Zeit auf dem Wasserbad erwärmt worden war, wurde das Ligroin abgehoben und die Flüssigkeit mehreremal ausgeäthert. Man leitete darauf in die ätherische Lösung, nachdem sie über Natriumsulfat getrocknet worden war, Chlorwasserstoffgas ein. Das sich ausscheidende Chlorhydrat zeigte den Schmelzpunkt des Benzylamin-Chlorhydrats, nämlich 240°. Zur weiteren

Identifizierung wurde das platinchlorwasserstoffsaure Salz der Base hergestellt. Es ergab bei der Analyse einen Gehalt von 31.48 % Pt, während die Theorie für platinchlorwasserstoffsaures Benzylamin 31.19 % fordert.

---

183. W. Mosimann und J. Tambor: Versuche zur Synthese des Naringenins.

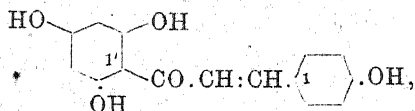
[Vorläufige Mitteilung.]

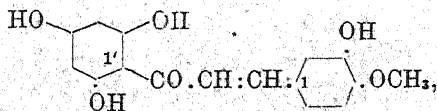
(Eingegangen am 17. Juni 1916.)

Das in den Blüten von Citrus decumana L. enthaltene Glucosid Naringin zerfällt bei der Hydrolyse in Rhamnose, Dextrose und Naringenin. Weil sich dieses beim Kochen in Phloroglucin und *p*-Cumarsäure spaltet, wurde das Naringenin von Will[1]) als *p*-Cumarsäureester des Phloroglucins angesehen.

Auf Grund der Arbeiten von A. Sonn[2]) ist diese Ansicht nicht mehr aufrecht zu erhalten, denn das *p*-Cumaroyl-phloroglucin erwies sich als nicht identisch mit dem natürlichen Naringenin. Außerdem konnte H. Frank[3]) das Naringenin durch katalytische Hydrierung in ein Dihydro-naringenin überführen, das mit dem Phloretin[4]) identisch war.

Franc Tutin[5]) betrachtet das Naringenin als 2'.4'.6'.4-Tetraoxy-chalkon:

HO, OH, OH (2'.4'.6'-Trioxyphenyl, 1') $\cdot$ CO.CH:CH.C_6H_4(1).OH,

d. h. ein unter Wasseraustritt gebildetes Kondensationsprodukt des Acetophloroglucins mit dem *p*-Oxybenzaldehyd. Diese Auffassung besitzt sehr hohe Wahrscheinlichkeit, denn O. Oesterle[6]) konnte zeigen, daß das mit dem Naringenin sehr nahe verwandte Hesperitin:

HO, OH, OH (2'.4'.6'-Trioxyphenyl, 1') $\cdot$ CO.CH:CH.C_6H_3(1)(OH).OCH_3,

das 2'.4'.6'.3-Tetraoxy-4-methoxy-chalkon ist.

---

1) B. 18, 1322 [1885]; 20, 303 [1887]. 2) B. 46, 4050 [1913].
3) C. 1914, II, 253. 4) B. 46, 4051 [1913].
5) C. 1911, I, 151. 6) Ar. 253, 384 [1915].

Um die Richtigkeit der Ansicht von Tutin zu prüfen, gaben wir uns viel Mühe, das Acetophloroglucin mit *p*-Oxybenzaldehyd zu kondensieren, und zwar unter den verschiedensten Variationen der Methode, die Göschke und Tambor[1]) zum Butein geführt hatte. Wir mußten uns aber überzeugen, daß auf diesem Wege vorläufig das Ziel nicht zu erreichen ist; es wurde stets nur Ausgangsmaterial zurückerhalten. Wir sehen davon ab, die zahlreichen Versuche zu beschreiben.

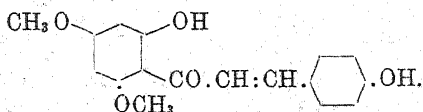
Wir schlugen einen andern Weg ein. Wir stellten verschiedene Alkyläther des 2'.4'.6'.4-Tetraoxy-chalkons dar, versuchten sie mit Brom- oder Jodwasserstoffsäure zu entalkylieren, um so zum gesuchten Tetraoxy-chalkon zu gelangen, das mit dem Naringenin identisch sein konnte. Es war nötig, verschiedene Alkyläther auf ihr Verhalten gegen die erwähnten Halogenwasserstoffsäuren zu prüfen, denn nur das 2'-Oxy-4'.6'.4-trimethoxy-chalkon[2]) lieferte bei der Entalkylierungsmethode ein krystallisierendes Produkt.

Auch dieser Weg, den wir weiter verfolgen wollen, lieferte kein abschließendes Resultat, denn in der gegenwärtigen schwierigen Zeit ist es uns unmöglich geworden, den zu unseren Versuchen notwendigen Phloracetophenon-trimethyläther in größerer Menge zu beschaffen.

2'.4-Dioxy-4'.6'-dimethoxy-chalkon,

CH_3O — OH

CO.CH:CH.⟨ ⟩.OH.

OCH_3

Eine heiße, alkoholische Lösung von 1.4 g Acetophloroglucin-dimethyläther und 0.7 g *p*-Oxybenzaldehyd wird mit 10 g 50-prozentiger Kalilauge versetzt und während 24 Stunden auf einem schwach kochenden Wasserbade erhitzt. Verdünnt man die alkoholisch-alkalische Lösung mit Wasser und säuert sie unter Kühlung mit verdünnter Salzsäure an, so scheidet sich das in Freiheit gesetzte Chalkonderivat als braunes Pulver ab, welches aus verdünntem Alkohol und dann noch aus Benzol umkrystallisiert wird. Es stellt mikroskopisch kleine, orangerote, schwertförmige, zu Büscheln verwachsene Nadeln dar, die bei 188° schmelzen.

Mit konzentrierter Schwefelsäure betupft, färben sich die Krystalle dunkelrot, die Lösung ist dunkelgelb.

---

[1]) B. 44, 3503 [1911].

[2]) Kostanecki und Tambor, B. 37, 792 [1904].

0.1926 g Sbst.: 0.4814 g CO_2, 0.0874 g H_2O.

$C_{17}H_{16}O_5$. Ber. C 68.00, H 5.30.
Gef. » 68.17, » 5.04.

Das Acetylprodukt krystallisiert aus Methylalkohol in schwach gelben Nadeln vom Schmp. 147°.

0.126 g Sbst.: 0.3024 g CO_2, 0.0606 g H_2O.

$C_{21}H_{20}O_7$. Ber. C 65.60, H 5.20.
Gef. » 65.59, » 5.34.

Aus Phloracetophenon-trimethyläther und *p*-Oxybenzaldehyd entsteht nach der soeben beschriebenen Arbeitsmethode das

2'.4'.6'-Trimethoxy-4-oxy-chalkon,

welches aus Methylalkohol in goldgelben, glänzenden Tetraedern vom Schmp. 195—196° krystallisiert.

Mit konzentrierter Schwefelsäure betupft, färben sich die Krystalle rot, die Lösung ist orangerot.

0.223 g Sbst.: 0.559 g CO_2, 0.1088 g H_2O.

$C_{18}H_{18}O_5$. Ber. C 68.80, H 5.70.
Gef. » 68.40, » 5.40.

Acetylverbindung.

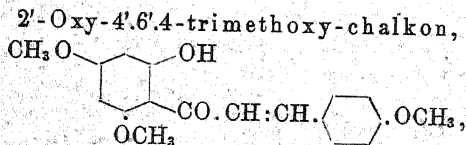
Aus Methylalkohol schwach gelblich gefärbte, spitze Rhomboeder vom Schmp. 108°.

0.154 g Sbst.: 0.3794 g CO_2, 0.0768 g H_2O.

$C_{20}H_{20}O_6$. Ber. C 67.4, H 5.6.
Gef. » 67.19, » 5.54.

Ist die Naringenin-Formel von Tutin richtig, dann sind diese Chalkonderivate als Äther des Naringenins anzusehen. Versuche, diese beschriebenen Chalkonderivate mit Brom- oder Jodwasserstoffsäure von verschiedenen Dichten zu entalkylieren, schlugen fehl, denn wir erhielten nur amorphe Produkte, die keine Neigung zur Krystallisation besaßen. Auch das aus Anisaldehyd und Phloracetophenontrimethyläther von G. Bargellini dargestellte 2'.4'.6'.4-Tetramethoxychalkon[1]) gab kein krystallisierendes Entmethylierungsprodukt. Hingegen läßt sich das von Kostanecki und Tambor[2]) aus Phloracetophenon-dimethyläther und Anisaldehyd erhaltene

2'-Oxy-4'.6'.4-trimethoxy-chalkon,

CH_3O—⟨ring⟩—OH, —CO.CH:CH.⟨ring⟩.OCH_3, with OCH_3 on the ring

partiell entalkylieren.

[1]) C. 1915, I, 612. [2]) B. 37, 792 [1904]; C. 1915, I, 790.

2 g dieser Verbindung werden in 12 g Eisessig gelöst und mit 10 g Bromwasserstoffsäure (1.49) 3 Stunden lang auf dem kochenden Wasserbade erhitzt. Aus der mit Wasser versetzten Lösung scheidet sich ein orangeroter, flockiger Niederschlag ab, der sich schlecht krystallisieren läßt. Wir haben das Produkt acetyliert, in Benzol gelöst, die Lösung mit Ligroin versetzt und die sich abscheidenden Schmieren rasch abfiltriert. Beim freiwilligen Verdunsten des Filtrates scheidet sich ein weißer Niederschlag ab, der noch Verunreinigungen enthält, die man durch Behandlung mit wenig warmem Methylalkohol entfernen kann. Der weiße, körnige Rückstand krystallisiert aus Alkohol in weißen, feinen, zu Büscheln angeordneten Nädelchen vom Schmp. 157°.

Die Ausbeute ist sehr schlecht.

Mikroanalyse nach Pregl.

7.38 mg Sbst.: 17.885 mg CO_2, 3.44 mg H_2O.

$C_{21}H_{20}O_7$. Ber. C 65.6, H 5.2.
Gef. » 66.09, » 5.17.

Die Analyse zeigt, daß bei der Entalkylierung eine Methylgruppe abgespalten wurde und daß ein Dimethoxy-diacetoxy-chalkon vorliegt; die abgespaltene Methylgruppe befand sich in der 4'- oder 6'-Stellung, denn das Acetylprodukt des isomeren 2'.4-Dioxy-4'.6'-dimethoxy-chalkons schmilzt bei 147° und krystallisiert in schwach gelben Nadeln; die Produkte sind zweifellos verschieden, denn der Schmelzpunkt einer Mischung beider liegt bei 142°.

Aus Mangel an Ausgangsmaterial mußten hier die Versuche, eine vollständige Entalkylierung zu erreichen, abgebrochen werden.

Weil das Cyano-maclurin[1]), der Farbstoff von Actocarpus integrifolia, das 2'.4'.6'.2.4-Pentaoxy-chalkon sein kann, so stellten wir uns aus Resorcylaldehyd-dimethyläther und Phloracetophenon-trimethyläther durch Kondensation mit 50-prozentiger Kalilauge das

2'.4'.6'.2.4-Pentamethoxy-chalkon

dar. Das Kondensationsprodukt scheidet sich ölig aus. Man trennt mechanisch das Öl durch Abgießen von der alkalischen Flüssigkeit und löst es in Alkohol auf. Das Chalkonderivat scheidet sich in schönen, schwach gelben, zu Rosetten angeordneten Krystallen ab, die nach einer zweiten Krystallisation bei 127° schmelzen.

Beim Betupfen mit konzentrierter Schwefelsäure färben sich die Krystalle rot, die Lösung ist dunkelrot.

---

[1]) Rupe, Chemie d. nat. Farbstoffe, II. Teil, S. 94.

0.2054 g Sbst.: 0.502 g CO_2, 0.113 g H_2O.

$C_{20}H_{22}O_6$. Ber. C 67.00, H 6.1.
Gef. » 66.65, » 6.11.

Weder aus diesem Pentamethyläther noch aus dem von Kostanecki und Tambor[1]) dargestellten 2'-Oxy-4'.6'.2.4-tetramethoxy-chalkon konnten wir bisher das freie Pentaoxy-chalkon gewinnen.

Bern, Universitätslaboratorium.

---

184. J. Tambor: Zur Kenntnis der Oxy-chalkone.

(Eingegangen am 17. Juni 1916.)

Die von St. v. Kostanecki und seinen Schülern erschlossene Gruppe der Oxy-chalkone darf in mehrfacher Hinsicht Interesse beanspruchen:

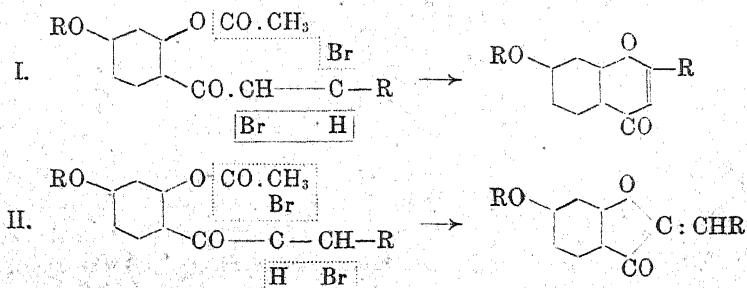
Erstens gehören ihr, wie neuere Forschungen ergeben haben, einige natürliche Farbstoffe oder Komponenten von solchen an, so das Butein[2]), der orangerote Blütenfarbstoff der Butea frondosa und das Hesperitin[3]), das Spaltungsprodukt des Glucosids Hesperidin.

Zweitens sind Oxy-chalkone in Oxy-flavone und Oxy-flavonole übergeführt worden, die sich mit einigen gelben Pflanzenfarbstoffen identisch erwiesen, wie z. B. mit Chrysin, Apigenin, Luteolin, Fisetin, Quercetin, Morin.

Nach einer von Kostanecki[4]) ausgearbeiteten Methode bilden sich Alkyläther von Oxy-flavonen oder von Cumaranonderivaten aus Alkyl-*o*-acetoxy-chalkondibromiden durch deren Behandlung mit alkoholischem Kali nach folgendem Schema:

I. RO–C₆H₃(O|CO.CH₃)–CO.CH(Br)–C(Br)(H)–R → RO–C₆H₃<O–C(R)=CH–CO> (Flavon)

II. RO–C₆H₃(O|CO.CH₃)–CO–C(H)(Br)–CH(Br)–R → RO–C₆H₃<O–C(:CHR)–CO>

---

[1]) B. **37**, 794 [1904].

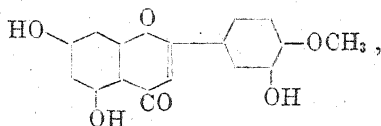
[2]) A. G. Perkin und Hummel, Soc. **85**, 1459 [1904]. Göschke und Tambor, B. **44**, 3502 [1911].

[3]) Oesterle und Kueny, Ar. **253**, 384 [1915].

[4]) Feuerstein und v. Kostanecki, B. **31**, 1757 [1898].

Ich habe bereits vor einiger Zeit festgestellt[1]), daß Oxy-flavone auch entstehen, wenn man acylierte an Stelle der partiell alkylierten Oxy-chalkone anwendet. Die Methode wird dadurch vereinfacht, und die kostspielige Entalkylierung mit Jodwasserstoffsäure umgangen. Um die Brauchbarkeit dieser verbesserten Methode zu prüfen, wurden vorläufig das 3.3'-Dioxy-flavon[2]) und das 3.4'-Dioxy-flavon[3]) auf diesem Wege synthetisiert.

Oesterle und Kueny[4]) ist es bereits gelungen, nach diesem ihnen von mir empfohlenen Verfahren das von Tutin[5]) als 3.2'.4'.6'-Tetraoxy-4-methoxy-chalkon aufgefaßte Hesperitin in Methyl-luteolin,

HO, O, $-OCH_3$,
OH, CO, OH

überzuführen und damit die Ansicht von Tutin zu beweisen.

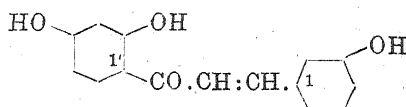
Drittens endlich lassen sich die *o*-Oxy-chalkone nach der Methode von Kostanecki, Lampe und Tambor[6]) in hydrierte γ-Pyronderivate überführen; so konnte das bereits erwähnte Butein[7]) in das gleichfalls aus Butea frondosa isolierte Butin[8]) (7.3'.4'-Trioxy-flavanon) umgewandelt werden.

Um diese Körperklasse näher kennen zu lernen, wurde nun das 7.3'- und das 7.4'-Dioxy-flavanon synthetisiert.

Die Möglichkeit, daß von den zahlreichen, theoretisch vorauszusehenden Oxy-flavanonen[9]) das eine oder das andere mit einem Naturprodukt identisch sei, ist nicht von der Hand zu weisen, weshalb ich das Studium der Oxy-flavanone weiter zu verfolgen gedenke.

---

[1]) Oesterle und Kueny, Ar. **253**, 387 [1915].
[2]) v. Harpe und v. Kostanecki, B. **33**, 322 [1900].
[3]) v. Kostanecki und Osius, B. **32**, 321 [1899].
[4]) Oesterle und Kueny, Ar. **253**, 390 [1915].
[5]) Soc. **97**, 2054 [1910]. [6]) B. **37**, 784 [1904].
[7]) Es sei daran erinnert, daß das orangerote Butein in das gelbe Fisetin übergeführt worden ist, und zwar über folgende Zwischenstufen: Butein-trimethyläther, Butin-trimethyläther (Soc. **85**, 1459 [1904]); α-Isonitroso-3.3'.4'-trimethoxy-flavanon (B. **38**, 3588 [1905]); 3.3'.4'-Trimethoxy-flavonol, 3.3'.4'-Trioxy-flavonol (Fisetin).
[8]) A. G. Perkin und Hummel, Soc. **85**, 1459 [1904]; Göschke und Tambor, B. **45**, 186 [1912].
[9]) v. Kostanecki und v. Salis, B. **32**, 1030 [1899].

2'.4'.3-Trioxy-chalkon, HO.C₆H₃(OH).CO.CH:CH.C₆H₄.OH

(Bearbeitet von Hrn. A. Eckmann.)

Versetzt man eine warme alkoholische Lösung von 1 g (1 Mol.) *m*-Oxybenzaldehyd und 1.2 g (1 Mol.) Resacetophenon mit einer ebenfalls warmen Lösung von 8 g Kaliumhydrat in 20 g Wasser, so wird die Mischung nach kurzem Stehen dunkelrot. Das Ganze wird mit Wasser verdünnt und unter Kühlung mit Salzsäure angesäuert. Der abgeschiedene Niederschlag wird gut ausgewaschen, zur Befreiung von unverändertem Ausgangsmaterial mit Wasser ausgekocht und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Man erhält das 2'.4'.3-Trioxy-chalkon in mikroskopischen, ziegelroten Nädelchen vom Schmp. 209°.

Mit konzentrierter Schwefelsäure betupft, färben sich die Krystalle dunkelrot, die schwefelsaure Lösung ist citronengelb.

0.1511 g Sbst.: 0.3884 g CO_2, 0.0644 g H_2O.

$C_{15}H_{12}O_4$. Ber. C 70.31, H 4.68.
Gef. » 70.10, » 4.73.

2'.4'.3-Triacetoxy-chalkon. Aus absolutem Alkohol sehr schwach gelb gefärbte Nädelchen vom Schmp. 100°.

0.1648 g Sbst.: 0.4008 g CO_2, 0.0736 g H_2O.

$C_{21}H_{18}O_7$. Ber. C 65.96, H 4.71.
Gef. » 66.32, » 4.96.

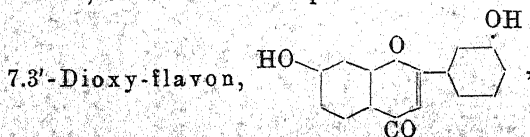
Durch Paarung molekularer Mengen von *m*-Methoxy-benzaldehyd und Resacetophenon-dimethyläther in alkoholischer Lösung mit wäßriger Kalilauge bildet sich das 2'.4'.3-Trimethoxy-chalkon.

Beim Versetzen der alkoholisch-alkalischen Lösung mit Wasser scheidet sich der Äther ölig ab, wird aber nach öfterem Verreiben mit Alkohol fest. Aus Methylalkohol schwach gelb gefärbte Schuppen vom Schmp. 68°.

0.114 g Sbst.: 0.3029 g CO_2, 0.06 g H_2O.

$C_{18}H_{18}O_4$. Ber. C 72.48, H 6.04.
Gef. » 72.46, » 5.84.

Weil das 2'.4'.3-Triacetoxy-chalkon-dibromid, das durch Bromieren des 2'.4'.3-Triacetoxy-chalkons in Chloroform erhalten wurde, nicht krystallisierte, so wurde das Rohprodukt zur Überführung in das

7.3'-Dioxy-flavon, HO.C₆H₃<O.C(C₆H₄.OH):CH.CO>,

verwendet.

Eine schwach erwärmte, alkoholische Lösung des 2'.4'.3-Triacet-oxy-chalkon-dibromids wurde mit lauwarmer, 40-prozentiger, wäßriger Kalilauge versetzt, und das Ganze noch 10 Minuten erwärmt. Hierauf wurde die Lösung mit Wasser verdünnt, mit Salzsäure angesäuert, und die abgeschiedenen gelben Flocken aus Wasser umkrystallisiert. Das erhaltene gelbe Krystallpulver wurde in Alkohol aufgelöst, die filtrierte Lösung eingeengt und mit viel kochendem Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt. Diese Operation wurde so lange wiederholt, bis die erhaltenen schwach gelben Nädelchen den konstanten Schmp. 267° zeigten. Das 7.3'-Dioxy-flavon ist mit dem 3.3'-Dioxy-flavon von Kostanecki und Harpe[1]), das sie in schönen, weißen, glänzenden Nadeln erhielten, zweifellos identisch. Jenes löst sich gleich diesem in Natronlauge mit schwach gelber Farbe und enthält 1 Mol. Krystallwasser.

0.2295 g Sbst. bis zur Gewichtskonstanz auf 120° erhitzt, verloren 0.0151 g H_2O.

$C_{15}H_{10}O_4 + H_2O$. Ber. H_2O 6.61. Gef. H_2O 6.57.

0.1184 g Sbst.: 0.2872 g CO_2, 0.0442 g H_2O.

$C_{15}H_{12}O_5$. Ber. C 66.19, H 4.41.

Gef. » 66.17, » 4.13.

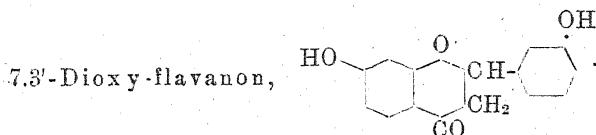
Ein Unterschied ist zwischen dem von Eckmann und dem von Kostanecki und Harpe erhaltenen 7.3'-Dioxy-flavon zu bemerken. Das von diesen aus dem 3.3'-Dimethoxy-flavon durch Entalkylierung mit Jodwasserstoffsäure gewonnene Produkt färbt sich beim Benetzen mit konzentrierter Schwefelsäure schwach gelb, die Schwefelsäurelösung erscheint farblos und fluoresciert blau. Die Krystalle des von Eckmann dargestellten Körpers wurden beim Betupfen mit konzentrierter Schwefelsäure orangegelb gefärbt, die Schwefelsäurelösung war ebenfalls schwach orangegelb, doch nach 24-stündigem Stehen wurde dieselbe fast farblos und zeigte blaue Fluorescenz.

Es hatten sich zweifellos neben dem Flavonderivat auch Spuren des Cumaranonderivates gebildet, die den Schmelzpunkt nicht beeinflußten, wie Kostanecki und Osius[2]) Ähnliches bei der Synthese des 3-Äthoxy-4'-methoxy-flavons beobachteten. Kostanecki betont bei dieser Gelegenheit, daß »schon die geringsten Mengen eines Benzal-cumaranon-Abkömmlings sich an der orangeroten Färbung mit konzentrierter Schwefelsäure erkennen lassen«. Trotz vielfachem Umkrystallisieren gelang es nicht, die Spuren des Cumaranonderivats zu entfernen.

[1]) B. 33, 325 [1900]. [2]) B. 32, 323 [1899].

Die Identität des 7.3'-Dioxy-flavons mit dem 3.3'-Dioxy-flavon konnte noch durch seine Überführung in den Diäthyläther bewiesen werden.

Der Diäthyläther des 3.3'-Dioxy-flavons krystallisiert in rein weißen Nädelchen, während das 7.3'-Diäthoxy-flavon gelb gefärbt ist, aber gleich jenem bei 153° schmilzt. Der Mischschmelzpunkt beider Produkte lag bei 154°.

7.3'-Dioxy-flavanon, HO, O, CH, OH, CH_2, CO.

Kocht man eine alkoholische Lösung des 2'.4'.3-Trioxy-chalkons (2 g) mit 200 ccm 10-prozentiger Schwefelsäure 24 Stunden lang auf dem Wasserbade, so scheiden sich nach dem Verdünnen mit viel Wasser allmählich Nädelchen ab, die durch öfteres Umkrystallisieren aus Wasser fast farblos erhalten werden.

Das 7.3'-Dioxy-flavanon schmilzt bei 182—183° und löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit schwach gelber Farbe auf; die Lösung in Natronlauge ist orangerot.

0.1564 g Sbst.: 0.4009 g CO_2, 0.065 g H_2O.

$C_{15}H_{12}O_4$. Ber. C 70.31, H 4.68.
Gef. » 69.91, » 4.62.

7.3'-Diacetoxy-flavanon. Aus Holzgeist farblose Nädelchen. Schmp. 92—93°.

0.1214 g Sbst.: 0.2977 g CO_2, 0.0529 g H_2O.

$C_{19}H_{16}O_6$. Ber. C 67.05, H 4.70.
Gef. » 66.80, » 4.84.

2'.4'.4-Trioxy-chalkon.

(Bearbeitet von Hrn. H. Berner.)

Eine siedendheiße alkoholische Lösung molekularer Mengen von Resacetophenon (1 g) und *p*-Oxybenzaldehyd (0.8 g) versetzt man mit 15 g 50-prozentiger heißer Kalilauge und erhitzt das Ganze 15 Minuten zum schwachen Sieden. Die dunkelrote Lösung wird mit viel Wasser verdünnt und mit Salzsäure unter Kühlung angesäuert.

Das in gelben Flocken abgeschiedene Trioxy-chalkon wird zur Entfernung von unverbrauchtem Ausgangsmaterial mit Benzol ausgekocht, und der Rückstand aus verdünntem Aceton umkrystallisiert; man erhält gelbrote Nädelchen, die bei 187—188° schmelzen. Mit konzentrierter Schwefelsäure betupft, färbt sich das 2'.4'.4-Trioxy-

chalkon dunkelrot; die Schwefelsäurelösung ist dunkelgelb und zeigt nach 24-stündigem Stehen dunkelgrüne Fluorescenz.

0.1783 g Sbst.: 0.401 g CO_2, 0.086 g H_2O. — 0.6905 g Sbst. bis zum konstanten Gewicht auf 110° erhitzt, verloren 0.0854 g H_2O.

$C_{15}H_{12}O_4 + 2H_2O$. Ber. C 61.64, H 5.52, H_2O 12.34.
Gef. » 61.34, » 5.36, » 12.37.

2'.4'.4-Triacetoxy-chalkon. Aus verdünntem Alkohol sehr schwach gelb gefärbte Nadeln vom Schmp. 123°.

0.1770 g Sbst.: 0.4282 g CO_2, 0.076 g H_2O.

$C_{21}H_{18}O_7$. Ber. C 65.94, H 4.74.
Gef. » 65.98, » 4.80.

Durch Behandlung einer alkoholischen Lösung des 2'.4'.4-Trioxychalkons mit einem großen Überschuß von Dimethylsulfat und Alkali in der Siedehitze entsteht das 2'.4'.4-Trimethoxy-chalkon, das aus verdünntem Alkohol in langen, sehr schwach gelb gefärbten Nadeln vom Schmp. 89° erhalten wird.

0.2316 g Sbst.: 0.6162 g CO_2, 0.1266 g H_2O.

$C_{18}H_{18}O_4$. Ber. C 72.45, H 6.08.
Gef. » 72.56, » 6.11.

2'.4'.4-Triacetoxy-chalkon-dibromid.

Bildet sich durch Versetzen einer Lösung von 1 Mol. 2'.4'.4-Triacetoxy-chalkon in Chloroform mit 2 Atomen Brom. Aus Benzol rein weiße, mikroskopisch kleine Nadeln. Schmp. 172—173°.

0.2045 g Sbst.: 0.3507 g CO_2, 0.0625 g H_2O. — 0.1441 g Sbst.: 0.1002 g AgBr.

$C_{21}H_{18}O_7Br_2$. Ber. C 46.50, H 3.32, Br 29.52.
Gef. » 46.76, » 3.40, » 29.56.

7.4'-Dioxy-flavon.

Beim Versetzen einer stark eingeengten, heißen, alkoholischen Lösung des 2'.4'.4-Triacetoxy-chalkon-dibromids mit 20-prozentiger, alkoholischer Kalilauge tritt sofort eine tiefrote Färbung auf. Zur Vervollständigung der Reaktion erwärmt man die Lösung noch einige Minuten auf dem Drahtnetz. Nach dem Erkalten wird sie mit Wasser verdünnt, und das Flavonderivat durch Zugabe von Salzsäure abgeschieden. Die gelben, voluminösen Flocken, die absolut halogenfrei sind, krystallisiert man öfters aus Alkohol um. Das 7.4'-Dioxy-flavon besitzt keine große Krystallisationsfähigkeit; meist erhält man es als gelbes Pulver, selten in wohl ausgebildeten, gelben, glänzenden Nädelchen vom Schmp. 315°.

Das 7.4'-Dioxy-flavon ist identisch mit dem von Kostanecki und Osius[1]) dargestellten 3.4'-Dioxy-flavon. Es enthält geringe Spuren des Cumaranonderivats, denn die Krystalle färben sich beim Betupfen mit konzentrierter Schwefelsäure dunkelrot. Die Schwefelsäurelösung ist hingegen hellgelb, und nach einigem Stehen tritt stark blaue Fluorescenz auf.

0.1526 g Sbst.: 0.3961 g CO_2, 0.057 g H_2O.

$C_{15}H_{10}O_4$. Ber. C 70.87, H 3.96.
Gef. » 70.79, » 4.15.

Das 7.4'-Dimethoxy-flavon wurde sowohl durch Behandlung des 7.4'-Dioxy-flavons mit Dimethylsulfat und Alkali, als auch durch 15-stündiges Kochen seiner methylalkoholischen Lösung mit Methyljodid und Kaliumhydrat erhalten.

Aus verdünntem Alkohol schwach gelb gefärbte Nädelchen vom Schmp. 143—144°. Der Dimethyläther löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit hellgelber Farbe auf; die Lösung zeigt eine prachtvolle, blaue Fluorescenz.

0.1306 g Sbst.: 0.3471 g CO_2, 0.0599 g H_2O.

$C_{17}H_{14}O_4$. Ber. C 72.34, H 4.96.
Gef. » 72.48, » 5.09.

7.4'-Dioxy-flavanon.

2'.4'.4-Trioxy-chalkon (1 g) wird in 60 ccm 50-prozentigem Alkohol aufgelöst, mit 2 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt und 24 Stunden auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. In der erkalteten, mit Wasser verdünnten Lösung scheidet sich ein Pulver ab, das mit Wasser ausgekocht wird. Das 7.4'-Dioxy-flavanon geht in Lösung und krystallisiert beim Erkalten teils pulverförmig, teils in gelben, kleinen Nädelchen aus. Beim öfteren Umkrystallisieren beider Formen aus Wasser erhält man gelbe Nädelchen, die bei 182—183° schmelzen und 1 Mol. Krystallwasser enthalten. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure und Natronlauge ist dunkelgelb.

0.225 g Sbst.: 0.5415 g CO_2, 0.1022 g H_2O. — 0.2844 g Sbst. bis zur Gewichtskonstanz auf 110° erhitzt, verloren 0.0186 g H_2O.

$C_{15}H_{12}O_4 + H_2O$. Ber. C 65.69, H 5.11, H_2O 6.57.
Gef. » 65.64, » 5.04, » 6.54.

7.4'-Diacetoxy-flavanon. Seidenglänzende, weiße Nadeln aus Alkohol. Schmp. 175—176°. Lösung in Schwefelsäure gelb mit starker, prachtvoll grüner Fluorescenz.

---

[1]) B. 32, 325 [1899].

0.143 g Sbst.: 0.3523 g CO_2, 0.0606 g H_2O.

$C_{19}H_{16}O_6$. Ber. C 67.06, H 4.71.

Gef. » 67.19, » 4.74.

Mit dem Studium der Überführung der Oxy-flavanone in Oxyflavonole sind wir beschäftigt.

Bern, Universitätslaboratorium.

---

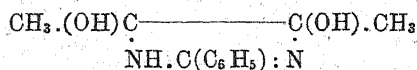
185. Otto Diels und Karl Schleich: Über Bildung und Eigenschaften der aus 1.2-Diketonen und Benzamidin entstehenden Verbindungen. I. Diacetyl und Benzamidin.

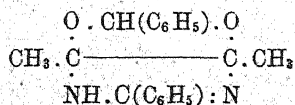
[Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 3. Juli 1916.)

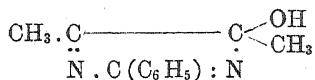
Diacetyl und Benzamidin-chlorhydrat vereinigen sich sehr glatt zu einem prächtig krystallisierenden Produkt, das durch einfachen Zusammentritt der Komponenten entsteht. Die letzteren sind hierbei so locker gefügt, daß bereits beim Kochen mit Wasser wieder eine nahezu vollständige Spaltung eintritt. Es ist dies eine neue, sehr bequeme Reinigungs- und Abscheidungsmethode für Diacetyl und, wie es scheint, auch für andere 1.2-Diketone. Da ferner weder Säuren noch Alkalien zur Spaltung verwendet werden, so erhält man die empfindlichen Diketone völlig rein. Es erscheint verlockend, die physikalischen Konstanten, vor allem Molekularrefraktion und Dispersion mit den so gereinigten Substanzen nochmals exakt zu prüfen.

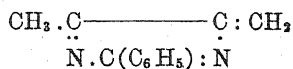
Für die Struktur des Additionsproduktes sind natürlich mancherlei Formeln denkbar, am wahrscheinlichsten ist wohl folgende:

$$\begin{array}{c} CH_3.(OH)C\text{———————}C(OH).CH_3 \\ NH.C(C_6H_5):N \end{array}$$

Man erhält nämlich mit Benzaldehyd eine Benzalverbindung, die leicht wieder Benzaldehyd abgibt und nach der eben gemachten Annahme folgendermaßen gebaut ist:

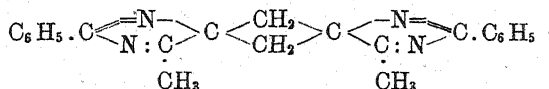
$$\begin{array}{c} O.CH(C_6H_5).O \\ CH_3.C\text{—————}C.CH_3 \\ NH.C(C_6H_5):N \end{array}$$

Während nun das Additionsprodukt beim Kochen mit Wasser wieder in die Komponenten zerfällt, tritt beim Erhitzen mit Salzsäure keine Spur dieses Zerfalls ein, sondern es wird ein Molekül

Wasser abgegeben und eine Base von der Formel $C_{11}H_{12}ON_2$ gebildet, die als Glyoxalinderivat von der Struktur:

$$\begin{array}{l} CH_3.\ddot{C}\text{———————}\dot{C}<^{OH}_{CH_3} \\ \qquad\quad N.C(C_6H_5):N \end{array}$$

zu betrachten ist. Die Anwesenheit von Methyl, Hydroxyl und Stickstoff am gleichen cyclisch gebundenen Kohlenstoffatom hat verschiedene recht merkwürdige Umsetzungen zur Folge. Mit Essigsäureanhydrid wird die Base in der Kälte mit spielender Leichtigkeit in eine Acetylverbindung übergeführt, die beim Erhitzen über den Schmelzpunkt Essigsäure verliert und in ein tiefgelbes, amorphes Produkt verwandelt wird. Ob diesem die einfache aus dem Ergebnis der Analyse berechnete Formel:

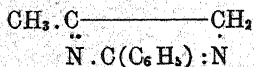
$$\begin{array}{l} CH_3.\ddot{C}\text{———————}\dot{C}:CH_2 \\ \qquad\quad N.C(C_6H_5):N \end{array}$$

zukommt, wie man annehmen darf, ließ sich nicht beweisen.

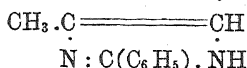
Wird dagegen die Base mit Essigsäureanhydrid gekocht, oder, was auf das gleiche hinauskommt, die erwähnte Acetylverbindung ihrerseits mit Essigsäureanhydrid erhitzt, so entsteht eine ganz andere Substanz, die zwar die gleiche Zusammensetzung wie die gelbe, amorphe Verbindung besitzt, sich aber von ihr durch ihr ausgesprochenes Krystallisationsvermögen, durch Farblosigkeit und die doppelte Molekulargröße unterscheidet. Man wird in ihr ein kompliziertes Gebilde, vermutlich von der Struktur:

$$C_6H_5.C\genfrac{}{}{0pt}{}{\ll =N-}{\lessdot N:\underset{\dot{}}{C}}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CH_2}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{-N=}{\underset{\dot{}}{C}:N}>C.C_6H_5$$
$$\qquad CH_3 \qquad\qquad\qquad\qquad CH_3$$

anzunehmen haben.

Es ist nicht sicher, ob dieses letztere Produkt auch bei der einfachen thermischen Zersetzung der Base auftritt. Wahrscheinlich ist es, aber seine Isolierung auf diesem Wege ist bis jetzt nicht gelungen. Dagegen steht es außer Frage, daß hierbei die intensiv gelb gefärbte Verbindung stets gebildet wird.

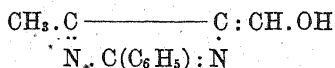
Das Hauptprodukt des Zerfalls in der Hitze verdankt aber seine Entstehung der Abspaltung von Formaldehyd, der z. B. beim Kochen der Base mit Benzaldehyd, Nitrobenzol oder Malonester in Menge entweicht. Es läßt sich bei dieser Operation in reinem, krystallinischem Zustande fassen und besitzt die einfache Formel eines Methyl-phenyl-glyoxalins:

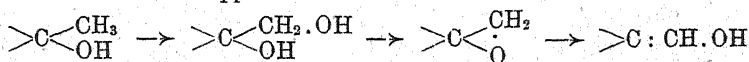
$$\begin{array}{l} CH_3.\ddot{C}\text{———————}\dot{C}H_2 \\ \qquad\quad N.C(C_6H_5):N \end{array}$$

wobei es freilich dahingestellt bleiben muß, ob nicht diese Strukturformel in die übliche Formulierung der Glyoxaline:

$$\begin{array}{l} CH_3.C = = = = CH \\ \quad N : C(C_6H_5).NH \end{array}$$

zu verwandeln wäre.

Alle bisher beschriebenen Verbindungen besitzen, wie nicht anders zu erwarten, einen ausgesprochen basischen Charakter und bilden mit den verschiedensten Säuren schön krystallisierende und beständige Salze. Um so auffallender ist daher die Veränderung, die die Base durch Salpetersäure erfährt. Zunächst findet normale Nitratbildung, dann langsame Oxydation statt, und schließlich entsteht ein Reaktionsprodukt, dem sowohl basische, wie auch sehr ausgeprägte saure Eigenschaften zukommen. Das Ergebnis der Analyse läßt keinen Zweifel darüber, daß bei dieser Oxydation lediglich zwei Wasserstoffatome verschwunden sind, und es ist nicht ganz leicht, dieser Tatsache und den Eigenschaften der neuen Verbindung durch eine plausible Strukturformel gerecht zu werden. Wenn man aber bedenkt, daß die fragliche Verbindung gefärbte Metallsalze bildet und mit Anilin ein Anilinsalz gibt, das schon bei gelinder Wärme Wasser verliert und sich in ein Anilid verwandelt, so liegt die Annahme einer Oxymethylenverbindung durchaus im Bereich der Möglichkeit.

Die Formel einer solchen:

$$\begin{array}{l} CH_3.C \text{———} C : CH.OH \\ \quad N.C(C_6H_5) : N \end{array}$$

würde tatsächlich auch die analytisch gefundene Zusammensetzung besitzen, und der Bildungsmechanismus aus der Base ließe sich vielleicht durch die Etappen:

$$>C<^{CH_3}_{OH} \longrightarrow >C<^{CH_2.OH}_{OH} \longrightarrow >C<^{CH_2}_{O} \longrightarrow >C : CH.OH$$

wiedergeben.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Additionsprodukt $C_{11}H_{14}O_2N_2, HCl$ aus Benzamidin-chlorhydrat und Diacetyl.

22 g Benzamidin-chlorhydrat werden in 100 ccm lauwarmem Wasser gelöst, die Lösung mit 10 ccm Diacetyl vermischt und schließlich eine Auflösung von 11 g Natriumacetat in 30 ccm Wasser hinzugefügt. Die Krystallisation setzt nach wenigen Augenblicken ein und ist nach mehreren Stunden beendet. Das Reaktionsprodukt wird dann abgesaugt, mit wenig eiskaltem Wasser gewaschen, auf Ton getrocknet und wiegt 22 g.

Zur Analyse wurde ein Teil des Rohproduktes aus wenig warmem Wasser umkrystallisiert und im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.1518 g Sbst.: 0.3039 g CO_2, 0.0847 g H_2O. — 0.1508 g Sbst.: 15.3 ccm N (18°, 752 mm). — 0.1794 g Sbst.: 0.1060 g AgCl.

$C_{11}H_{15}O_2N_2Cl$. Ber. C 54.41, H 6.23, N 11.55, Cl 14.62.
Gef. » 54.60, » 6.24, » 11.64, » 14.62.

Beim Erhitzen im Capillarrohr färbt sich die Substanz von 140° ab gelb und schmilzt bei 165°. In kaltem Wasser löst sie sich nur schwierig und farblos auf. Die Lösung besitzt einen bitteren Geschmack. In der Wärme geht sie mit intensiv gelber Farbe in Lösung, und gleichzeitig tritt sehr stark der Geruch nach Diacetyl auf. Beim Abkühlen entfärbt sich die Flüssigkeit wieder, und bei genügender Konzentration und wenn die Zersetzung in der Wärme nicht zu weit gegangen ist, scheidet sich das Additionsprodukt in prachtvollen Krystallen aus. Erwärmt man dagegen das letztere mit verdünnter Salzsäure, so findet weder Gelbfärbung noch Abspaltung von Diacetyl statt, und nur ein kleiner Teil des Salzes geht ohne Farbe in Lösung.

Sehr eigentümlich ist das Verhalten der Substanz gegen Alkalien: Ein Überschuß davon bewirkt nach vorübergehender Lösung die Entstehung einer intensiven Gelbfärbung und die Abscheidung eines äußerst feinen Niederschlages. Wesentlich anders gestaltet sich dagegen der Effekt bei Verwendung berechneter Mengen:

5 g des feinpulverisierten Additionsproduktes werden mit 10 ccm Wasser übergossen und 20 ccm Normal-Natronlauge unter starkem Schütteln in mehreren Portionen hinzugefügt. Sobald sich die Hauptmenge gelöst hat, wird schnell filtriert und das Filtrat etwa 1—2 Tage sich selbst überlassen. Es scheidet sich dann allmählich eine weiße, feinkörnig krystallinische Substanz in einer Menge von 2—3 g aus. Sie besteht offenbar aus der freien Base, einer wenig charakteristischen Verbindung, und wird von Salzsäure in das schön krystallisierende Additionsprodukt zurückverwandelt.

Kondensationsprodukt $C_{18}H_{18}O_2N_2$ aus der Verbindung $C_{11}H_{14}O_2N_2, HCl$ mit Benzaldehyd.

2 g des Additionsproduktes $C_{11}H_{14}O_2N_2, HCl$ werden in 8 ccm Normal-Natronlauge gelöst, dann 1 g Benzaldehyd zugegeben und das Ganze 1 Stunde lang geschüttelt. Nach 15-stündigem Stehen wird abgesaugt, das in guter Ausbeute erhaltene Kondensationsprodukt auf Ton abgepreßt und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

Es bildet weiße, in Wasser unlösliche Krystalle, die bei 175° schmelzen.

Zur Analyse wurde die Substanz dreimal aus Acetonitril umkrystallisiert und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1491 g Sbst.: 0.4033 g CO_2, 0.0833 g H_2O. — 0.1634 g Sbst.: 13.55 ccm N (15°, 764 mm).

$C_{18}H_{18}O_2N_2$. Ber. C 73.43, H 6.17, N 9.53.
Gef. » 73.77, » 6.25, » 9.78.

Die Substanz gibt mit Salpeter-, Schwefel- und Salzsäure schön krystallisierende Salze, die in Wasser leicht löslich sind.

Überführung des Additionsproduktes $C_{11}H_{14}O_2N_2$, HCl in das Salz $C_{11}H_{12}ON_2$, HCl und in die Base $C_{11}H_{12}ON_2$.

Werden 25 g des Additionsproduktes mit 240 ccm verdünnter Salzsäure (spez. Gewicht = 1.05) 2 Stunden im siedenden Wasserbade erhitzt, so entsteht eine klare, gelbliche Lösung, die beim Abkühlen zu einem dicken Brei verfilzter weißer Nadeln erstarrt. Nach mehreren Stunden wird filtriert, der Niederschlag aus wenig heißem Wasser umkrystallisiert und mehrere Tage im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute 17—18 g.

Zur Analyse wurde die Substanz noch 3 Stunden bei 100° getrocknet.

0.1571 g Sbst.: 0.3364 g CO_2, 0.0816 g H_2O. — 0.1661 g Sbst.: 17.7 ccm N (16°, 754 mm). — 0.1781 g Sbst.: 0.1133 g AgCl.

$C_{11}H_{13}ON_2Cl$. Ber. C 58.78, H 5.83, N 12.47, Cl 15.79.
Gef. » 58.40, » 5.81, » 12.35, » 15.74.

Beim Erhitzen im Capillarrohr schmilzt das Salz bei 167—168° unter Gelbfärbung und Blasenwerfen. Nimmt man die Schmelze in größerem Maßstabe vor — z. B. im Reagensglas und unter Verwendung eines Ölbades als Heizquelle —, so läßt sich die Entstehung von Formaldehyd durch den Geruch deutlich feststellen.

Zur Überführung in die freie Base werden 5 g des reinen Salzes in 20 ccm Wasser von etwa 50—60° gelöst und 2 ccm 30-prozentiger Natronlauge hinzugefügt. Der sofort ausfallende Niederschlag, der aus einer dicken, weißen Krystallmasse besteht, wird nach etwa 1—2-stündigem Stehen abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Die Ausbeute beträgt 4.2 g.

Zur Reinigung wird das Rohprodukt aus siedendem Methylalkohol umkrystallisiert, woraus die Base in hübschen dicken Prismen erscheint.

Zur Analyse wurde sie im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1478 g Sbst.: 0.3824 g CO_2, 0.0852 g H_2O. — 0.1408 g Sbst.: 18.6 ccm N (15°, 752 mm).

$C_{11}H_{12}ON_2$. Ber. C 70.17, H 6.43, N 14.89.
Gef. » 70.56, » 6.45, » 15.33.

Die Base schmilzt bei 202—203° unter Gelbfärbung, Zersetzung und Abgabe von Formaldehyd. Sie ist in Wasser auch in der Siedehitze kaum löslich, ebensowenig in heißem Benzol. Leichter wird sie von kochendem Methyl- und Äthylalkohol aufgenommen und krystallisiert aus ersterem in dicken, zu Büscheln vereinigten, zugespitzten Prismen.

In heißer, verdünnter Salzsäure ist die Verbindung leicht löslich, und beim Abkühlen erhält man das Chlorhydrat in ungemein fein verfilzten, seidigen Nädelchen. Auch von verdünnter heißer Schwefelsäure wird die Base leicht aufgenommen; das Sulfat bildet drusenförmig vereinigte, gekrümmte Nädelchen. Die Löslichkeit in verdünnter, heißer Salpetersäure ist annähernd die gleiche. Das Nitrat bildet etwas derbere und längere, zu Aggregaten vereinigte Prismen.

Kondensationsprodukt $C_{18}H_{17}O_2N_3$ der Base $C_{11}H_{12}ON_2$ mit Phenyl-isocyanat.

Wird 1 g der Base $C_{11}H_{12}ON_2$ mit 1 g Phenylisocyanat im Reagensglas gelinde erwärmt, so beginnt bald die Reaktion und pflanzt sich durch die ganze Masse unter schwacher Gelbfärbung und lebhafter Schaumbildung fort. Man läßt abkühlen, so daß das Reaktionsprodukt fest wird und krystallisiert es aus wenig Methylalkohol um.

Es bildet kurze, weiße, säulenförmige Krystalle, die bei 227° schmelzen, ist in Alkohol löslich, in Wasser und Äther fast unlöslich.

Zur Analyse wurde es zweimal aus Acetonitril umkrystallisiert.

0.0860 g Sbst.: 0.2217 g CO_2, 0.0442 g H_2O. — 0.1127 g Sbst.: 13.2 ccm N (17°, 755 mm).

$C_{18}H_{17}O_2N_3$. Ber. C 70.34, H 5.58, N 13.66.
Gef. » 70.31, » 5.75, » 13.53.

Überführung der Base $C_{11}H_{12}ON_2$ in die Acetylverbindung $C_{13}H_{14}O_2N_2$.

Werden 20 g der Base $C_{11}H_{12}ON_2$ mit 70 ccm Essigsäureanhydrid übergossen und unter häufigem Umschütteln in einem verschlossenen Kolben sich selbst überlassen, so ist unter schwacher Erwärmung nach einer Stunde eine klare grünliche Lösung entstanden. Alsbald beginnt hierauf die Acetylverbindung zu krystallisieren. Nach vierstündigem Stehen in Eis wird der dicke Krystallbrei abgesaugt und im Vakuum über Natronkalk getrocknet. Die Ausbeute beträgt dann 14 g. Aus der Mutterlauge lassen sich durch Eindampfen im Vakuum und Umlösen des Rückstandes aus Alkohol noch weitere 5 g Acetylverbindung gewinnen.

Die Substanz bildet weiße, in Alkohol, Methyläthylketon, Acetonitril lösliche Krystalle, die bei 133° zu einer grüngelben Flüssigkeit schmelzen. Zur Analyse wurde sie zweimal aus Acetonitril umkrystallisiert und mehrere Tage im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1554 g Sbst.: 0.3859 g CO_2, 0.0838 g H_2O. — 0.1490 g Sbst.: 15.95 ccm N (17°, 745 mm).

$C_{13}H_{14}O_2N_2$. Ber. C 67.79, H 6.13, N 12.17.
Gef. » 67.72, » 6.03, » 12.20.

Darstellung der gelben Base $C_{11}H_{10}N_2$ aus der Acetylverbindung $C_{13}H_{14}O_2N_2$.

10 g der Acetylverbindung werden im Ölbad im Vakuum etwa 1 Stunde auf 140—160° erhitzt. Die Substanz wird hierbei zuerst unter starker Blasenbildung gelb und flüssig, während Essigsäure überdestilliert, dann wieder fest. Man läßt abkühlen, löst den gelben Rückstand in wenig siedendem Alkohol und dunstet die Flüssigkeit im Vakuum über Schwefelsäure ab.

Es werden so 6.5 g einer spröden, amorphen, gelben Masse gewonnen, die bei 160—210° schmilzt. Sie ist löslich in geringen Mengen Alkohol und Eisessig, jedoch sehr langsam, und zieht aus der Luft Wasser an. Zur Analyse wurde die Substanz 2 Tage im Vakuum über Phosphorpentoxyd auf 100° erhitzt.

0.1494 g Sbst.: 0.4199 g CO_2, 0.0816 g H_2O. — 0.1216 g Sbst.: 16.7 ccm N (15°, 763 mm).

$C_{11}H_{10}N_2$. Ber. C 77.60, H 5.93, N 16.47.
Gef. » 76.65, » 6.11, » 16.17.

Molekulargewichtsbestimmungen nach Eykman führten nicht zum Ziel. Da zur Lösung der erforderlichen Substanzmenge in Phenol immer mindestens 1 Stunde gebraucht wurde, findet dabei wahrscheinlich eine Veränderung der Base statt.

Einwirkung von siedendem Essigsäureanhydrid auf die Base $C_{11}H_{12}ON_2$. Entstehung der bimolekularen Methylenverbindung $C_{22}H_{20}N_4$.

5 g Base $C_{11}H_{12}ON_2$ werden mit 15 ccm Essigsäureanhydrid 5 Stunden am Rückflußkühler erhitzt, wobei eine bichromatrote Lösung entsteht. Hierauf wird das überschüssige Essigsäureanhydrid bei gelinder Wärme im Vakuum abdestilliert, der zähflüssige, braune Rückstand in wenig heißem Alkohol gelöst, der Krystallisation überlassen, und nach 15 Stunden die abgeschiedene Substanz auf Ton abgepreßt. Die Ausbeute beträgt 3.5 g.

Das Reaktionsprodukt enthält 2 Mol. Krystallalkohol. Es beginnt deshalb bei 80° zu schmelzen, wird wieder fest, sintert von 160° ab, bis bei 210° alles zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit geschmolzen ist. Der Alkohol kann entfernt werden durch vierzehntägiges Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure, durch zweistündiges Erhitzen im Vakuum auf 100° über Phosphorpentoxyd oder durch Aufkochen der

Krystalle mit Wasser, in dem sie fast unlöslich sind. Der Schmelzpunkt beträgt dann 222°.

Die Analysensubstanz I wurde auf die zuerst beschriebene Weise dargestellt, aus Alkohol umkrystallisiert und 14 Tage im Vakuum über Schwefelsäure der Verwitterung überlassen. Die Substanz II wurde auf die weiter unten beschriebene Art aus der Acetylverbindung $C_{13}H_{14}O_2N_2$ dargestellt, zweimal aus Alkohol umkrystallisiert und dann 2 Stunden im Vakuum über Phosphorpentoxyd auf 100° erhitzt (IIa).

IIa. 0.6172 g Sbst. verloren 0.1344 g an Gewicht.

Für 2 Moleküle Alkohol:

Ber. 21.29. Gef. 21.77.

I. 0.1630 g Sbst.: 0.4650 g CO_2, 0.0880 g H_2O. — 0.1506 g Sbst.: 20.8 ccm N (16°, 772 mm).

II. 0.1515 g Sbst.: 0.4330 g CO_2, 0.0818 g H_2O. — 0.1511 g Sbst.: 21.5 ccm N (15°, 760 mm).

$C_{22}H_{20}N_4$.	Ber.	C 77.60,	H 5.93,	N 16.47.
	I. Gef.	» 77.80,	» 6.04,	» 16.44.
	II. »	» 77.95,	» 6.04,	» 16.73.

Molekulargewichtsbestimmung nach Eykman.

Lösungsmittel: Phenol, K = 72.

0.3805 g Sbst. in 31.15 g Phenol, d = 0.29°. — 0.2902 g Sbst. in 30.45 g Phenol, d = 0.21°.

Mol.-Gew. Ber. 340. Gef. 305, 327.

Überführung der Acetylverbindung $C_{13}H_{14}O_2N_2$ in die Base $C_{22}H_{20}N_4$.

3 g $C_{13}H_{14}O_2N_2$ werden mit 20 ccm Essigsäureanhydrid 6 Stdn. am Rückflußkühler gekocht, hierauf aus der gelbgefärbten Flüssigkeit Essigsäureanhydrid und Essigsäure im Vakuum bei gelinder Wärme abdestilliert und der krystallinisch erstarrte Rückstand in wenig siedendem Alkohol gelöst.

Nach 15 Stunden hat sich ein dicker Krystallbrei gebildet, der auf Ton abgepreßt wird; seine Menge beträgt 2 g.

Die Eigenschaften des Reaktionsproduktes stimmen mit denen der wie oben dargestellten Base $C_{22}H_{20}N_4$ überein, und auch die dort angeführte Analyse beweist ihre Identität damit.

Abspaltung von Formaldehyd aus der Base $C_{11}H_{12}ON_2$: Bildung von α-Methyl-μ-phenyl-glyoxalin.

Werden 20 g der Base $C_{11}H_{12}ON_2$ mit 100 ccm Malonester zum Sieden erhitzt, so beobachtet man nach einigen Minuten Gelbfärbung, lebhafte Formaldehydentwicklung und Abscheidung des Reaktionsproduktes $C_{10}H_{10}N_2$. Nachdem man einige Minuten im Sieden er-

halten hat, läßt man abkühlen und saugt dann die gelbe Malonesterlösung von der rein weißen Base ab. Man wäscht mit Malonester nach, saugt möglichst trocken und preßt die Substanz auf Ton ab. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol beträgt die Ausbeute 16 g.

Die Verbindung bildet kleine, zu Büscheln vereinigte Nadeln, die sehr scharf bei 293° schmelzen, und bildet mit Säuren schön krystallisierende Salze. Sie ist fast in allen Lösungsmitteln schwer löslich, in Wasser fast unlöslich. Beim Umkrystallisieren des Rohproduktes aus Pyridin krystallisieren zuerst Nädelchen und runde Krystalldrusen aus, jedenfalls ein Gemisch, als zweite Fraktion dagegen einheitliche Nädelchen. Mit der aus Methylalkohol wiederholt umkrystallisierten Substanz wurden immer genaue Werte für Kohlenstoff und Wasserstoff, dagegen 1 % Stickstoff zu wenig erhalten. Für die hier angeführte Stickstoffanalyse wurde die Substanz aus Pyridin fraktioniert umkrystallisiert.

0.1344 g Sbst.: 0.3736 g CO_2, 0.0764 g H_2O. — 0.1097 g Sbst.: 16.25 ccm N (16°, 756 mm).

$C_{10}H_{10}N_2$. Ber. C 75.90, H 6.38, N 17.72.
Gef. » 75.81, » 6.36, » 17.17.

Molekulargewichtsbestimmung nach Eykman.

Lösungsmittel: Phenol, K = 72.

0.2395 g Sbst. in 29.78 g Phenol, d = 0.34°. — 0.4085 g Sbst. in 28.82 g Phenol, d = 0.64°.

Mol.-Gew. Ber. 158. Gef. 170, 160.

Oxydation der Base $C_{11}H_{12}ON_2$ zu $C_{11}H_{12}O_2N_2$ und $C_{11}H_{10}ON_2$. (Oxymethylen-Verbindung?)

Beim Vermischen von 6 g der Base $C_{11}H_{12}ON_2$ mit 45 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1.4) tritt unter gelinder Erwärmung und Entwicklung von Stickoxyden allmählich Lösung unter Gelbfärbung ein. Nach 15-stündigem Stehen wird noch eine halbe Stunde auf dem siedenden Wasserbad erwärmt, dann mit der dreifachen Menge Wasser verdünnt, abgekühlt und vorsichtig unter Kühlung mit so viel Kalilauge (ungefähr 75 ccm 33-prozentiger Kalilauge) versetzt, daß gerade eine schwache Gelbfärbung bestehen bleibt. Das ausgeschiedene Oxydationsprodukt wird abgesaugt. Nach dem Umkrystallisieren aus viel Wasser beträgt die Ausbeute 6 g.

Die Substanz bildet farblose, zu Büscheln vereinigte Nadeln. Sie schmilzt bei 108° unter Wasserabspaltung, wird wieder fest und schmilzt dann zum zweiten Male bei 160°. Sie ist in Alkohol leicht löslich, schwer in Benzol und Toluol. Während aber diese Lösungen

fast farblos sind, löst sich der Körper in Wasser und Alkalien mit tiefgelber Farbe. Die erwähnte Wasserabspaltung findet sehr leicht statt, ebenso nimmt aber die wasserfreie Verbindung $C_{11}H_{10}ON_2$ aus nicht ganz trocknen Lösungsmitteln Wasser auf Während die wasserhaltige Verbindung lange Nadeln bildet, krystallisiert die wasserfreie in zu Bündeln verwachsenen, gestreckten Plättchen.

Die Analysensubstanz I war durch dreitägiges Stehenlassen der Verbindung $C_{11}H_{12}O_2N_2$ im Vakuum über Schwefelsäure erhalten worden. Man mußte also wegen der teilweisen Wasserabspaltung Mittelwerte zwischen den Zahlen für $C_{11}H_{12}O_2N_2$ und $C_{11}H_{10}ON_2$ erhalten. Die Substanz II wurde folgendermaßen bereitet: 2 g $C_{11}H_{12}O_2N_2$ wurden eine halbe Stunde auf 130° erhitzt, wobei zuerst Schmelzen und dann wieder Festwerden eintrat. Hierauf wurde das Reaktionsprodukt zweimal aus Acetonitril umkrystallisiert und 10 Stunden im Vakuum über Phosphorpentoxyd auf 100° erhitzt.

I. 0.1423 g Sbst.: 0.3489 g CO_2, 0.0739 g H_2O. — 0.1527 g Sbst.: 18.8 ccm N (16°, 756 mm).

$C_{11}H_{12}O_2N_2$. Ber. C 64.67, H 5.93, N 13.72.
Gef. » 66.87, » 5.81, » 14.27.

II. 0.1582 g Sbst.: 0.4105 g CO_2, 0.0760 g H_2O. — 0.1559 g Sbst.: 20.5 ccm N (16°, 749 mm).

$C_{11}H_{10}ON_2$. Ber. C 70.93, H 5.42, N 15.05.
Gef. » 70.77, » 5.38, » 15.14.

II. Molekulargewichtsbestimmung nach Eykman.

Lösungsmittel: Phenol, K = 72.

0.2610 g Sbst. in 32.02 g Phenol, d = 0.31°.

Mol.-Gew. Ber. 204. Gef. 190.

Darstellung des Anilinsalzes $C_{17}H_{17}ON_3$ und des Anilids $C_{17}H_{15}N_3$.

Beim Verreiben von 2 g des Oxydationsproduktes $C_{11}H_{10}ON_2$ mit 1 ccm Anilin tritt bald unter Erwärmung und Gelbfärbung Lösung ein, worauf das Ganze wieder erstarrt. Das entstandene Anilinsalz (?) wird aus Acetonitril umkrystallisiert. Die Ausbeute ist fast theoretisch.

Die Substanz bildet gelbe Nadeln, die bei 108° zu sintern beginnen und bei 115—116° schmelzen. Sie ist in Alkohol, Chloroform und Acetonitril leicht löslich, schwerer in Wasser und Äther. Die Lösung in verdünnten Säuren ist farblos, in Alkalien tief gelb.

Beim Erhitzen im Vakuum auf 80° verliert das Salz (?) 1 Mol. Wasser und geht über in ein Anilid, $C_{17}H_{15}N_3$, das bei 175° schmilzt.

Die Analysensubstanz I wurde durch zweimaliges Umkrystallisieren der frisch dargestellten Substanz aus Acetonitril und Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure erhalten. II wurde drei Tage im Vakuum über Phosphorpentoxyd auf 80° erhitzt.

I. 0.1655 g Sbst.: 0.4421 g CO_2, 0.0888 g H_2O. — 0.1477 g Sbst.: 19.2 ccm N (16°, 763 mm).

$C_{17}H_{17}ON_3$. Ber. C 73.09, H 6.14, N 15.05.
Gef. » 72.85, » 6.00, » 15.25.

II. 0.1337 g Sbst.: 0.3818 g CO_2, 0.0691 g H_2O. — 0.1580 g Sbst.: 22.0 ccm N (16°, 744 mm).

$C_{17}H_{15}N_3$. Ber. C 78.12, H 5.79, N 16.09.
Gef. » 77.88, » 5.78, » 15.93.

---

186. Otto Diels und Ernst Fischer: Über das *N*-Demethylo-kodein. (2. Mitteilung.)

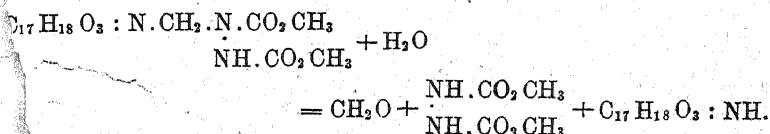
[Aus dem Chemischen Institute der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 3. Juli 1916.)

Vor etwa 2 Jahren haben wir[1]) gezeigt, daß sich die am Stickstoff haftende Methylgruppe des Kodeins herausnehmen und gegen Wasserstoff ersetzen läßt, wobei eine sekundäre, mit dem Morphin isomere Base entsteht, die wir *N*-Demethylo-kodein genannt haben.

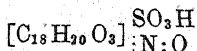
Diese Entmethylierung gelingt in der Weise, daß man Kodein mit Azodicarbonsäureester in geeigneter Weise reagieren läßt und das entstehende Additionsprodukt durch verdünnte Säuren spaltet. Es zerfällt hierbei in Formaldehyd, Hydrazodicarbonsäureester und *N*-Demethylo-kodein:

$$C_{17}H_{18}O_3 : N.CH_2.\underset{\textstyle NH.CO_2CH_3}{\dot{N}.CO_2CH_3} + H_2O$$

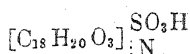
$$= CH_2O + \begin{matrix} NH.CO_2CH_3 \\ \dot{} \\ NH.CO_2CH_3 \end{matrix} + C_{17}H_{18}O_3 : NH.$$

Bereits in der ersten Mitteilung haben wir darauf hingewiesen, daß möglicherweise schon vor unserer Beobachtung M. Freund und E. Speyer[2]) das *N*-Demethylo-kodein in Händen gehabt haben, ohne es freilich als solches zu erkennen.

Freund und Speyer beschäftigten sich mit der Sulfosäure des Kodeinoxyds, die, wie sie fanden, bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Kodeinoxyd entsteht und die Formel:

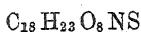
$$[C_{18}H_{20}O_3]\begin{matrix} SO_3H \\ :N:O \end{matrix}$$

---

[1]) B. 47, 2043 [1914]. [2]) B. 44, 2339 [1911].

besitzt. Sie geht bei der Reduktion mit schwefliger Säure in eine Sulfosäure des Kodeins über:

$$[C_{18}H_{20}O_3]\begin{smallmatrix} SO_3H \\ :N \end{smallmatrix}$$

die durch Überhitzen mit Wasser in Kodein selbst verwandelt werden kann. Beide Säuren enthalten demnach den unveränderten Kern der Muttersubstanz.

Wird aber die wäßrige Suspension der Kodeinoxydsulfosäure mit Kaliumchromat behandelt, so bildet sich nach den Beobachtungen der genannten Autoren unter Abspaltung von Formaldehyd eine neue Verbindung, der sie vorläufig die Formel:

$$C_{18}H_{23}O_8NS$$

beilegten und die sie als »Kodeinoxyd-sulfosäure-hydrat« bezeichneten. Maßgebend für diese Auffassung war wohl das Ergebnis der Elementaranalyse, das mit den für eine solche Formel geforderten Werten tatsächlich gut übereinstimmt. Leider haben es Freund und Speyer unterlassen, auch die Zahlen für Stickstoff und Schwefel zu bestimmen, sie hätten sich sonst ohne weiteres von der Unrichtigkeit ihrer Vermutung überzeugen müssen. Auch die starke Formaldehydentwicklung hätte sie auf den richtigen Weg führen und Bedenken erwecken müssen, unter diesen Bedingungen ein Reaktionsprodukt mit der gleichen Anzahl von Kohlenstoffatomen anzunehmen.

Die von uns angestellte Nachprüfung hat denn auch tatsächlich ergeben, daß das vermeintliche »Kodeinoxyd-sulfosäure-hydrat« nichts anderes ist als eine Sulfosäure des *N*-Demethylo-kodeins, die sich aus der Kodeinoxydsulfosäure durch Abspaltung der am Stickstoff haftenden Methylgruppe als Formaldehyd bildet.

Wie nicht anders zu erwarten, geht sie beim Behandeln mit überhitztem Wasserdampf »in eine mit dem Morphin isomere Base«, nämlich *N*-Demethylo-kodein, über, wie auch die genannten Autoren beobachtet haben.

Die Tatsache, daß an Stickstoff gebundene Methylgruppen als Formaldehyd abgespalten werden können, ist durchaus nicht neu. So haben, um nur zwei Beispiele zu nennen, Dunstan und Goulding[1]) Trimethylaminoxyd durch Erhitzen mit Säuren unter Abspaltung von Formaldehyd in Dimethylamin, und E. Bamberger und P. Leyden[2]) Dimethylanilinoxyd durch bloßes Erhitzen bis zu 40% in Monomethylanilin übergeführt.

---

[1]) Soc. 75, 793 [1899]. [2]) B. 34, 12 [1901].

Danach erschien es höchst wahrscheinlich, daß für die Entmethylierung des Kodeins die Umwandlung des Kodeinoxyds in eine Sulfosäure unnötig ist und mit dem Kodeinoxyd selbst gelingen muß.

Auch diese Vermutung hat sich experimentell in vollem Umfange bestätigen lassen. Kodeinoxyd geht beim Erwärmen mit verdünnter Chromsäure unter Abspaltung von Formaldehyd in *N*-Demethylokodein über.

Die Ausbeuten lassen allerdings noch zu wünschen übrig, aber ich zweifle nicht daran, daß sie wesentlich verbessert werden können, und daß man dann ein einfaches und ergiebiges Verfahren zur Herstellung des *N*-Demethylo-kodeins besitzt.

Ich hatte gehofft, alsbald nach seiner Entdeckung über weitere Untersuchungen mit dieser für die Morphinfrage sicherlich bedeutsamen Verbindung berichten zu können, allein der Ausbruch des Krieges hat diese Absicht vereitelt, und so bin ich leider auch heute noch nicht in der Lage, nähere Mitteilungen machen zu können.

N-Demethylo-kodein-sulfosäure.

Diese Verbindung wurde genau nach den für das »Kodeinoxydsulfosäurehydrat« angegebenen Vorschriften von Freund und Speyer dargestellt. Zur Analyse, die diese Forscher vor allem zu ihrem Irrtum verführt hatte und die daher besonders vorsichtig und sorgfältig ausgeführt wurde, kam Substanz zur Anwendung, die vorher im Vakuum bei 140° über Phosphorpentoxyd getrocknet war.

0.1520 g Sbst.: 0.3116 g CO_2, 0.0753 g H_2O. — 0.1378 g Sbst.: 0.2833 g CO_2, 0.0687 g H_2O. — 0.1059 g Sbst.: 3.4 ccm N (16°, 763 mm). — 0.1566 g Sbst.: 0.0958 g $BaSO_4$.

$C_{17}H_{19}O_6NS$. Ber. C 55.87, H 5.20, N 3.83, S 8.79.
Gef. » 55.91, 56.07, » 5.54, 5.57, » 3.76, » 8.4.

Der Zersetzungspunkt der Säure liegt bei etwa 335°.

Zur Abspaltung der Sulfogruppe wurde nach der Vorschrift der genannten Autoren 1 g der Sulfosäure mit 5 ccm Wasser im Einschlußrohr 8 Stunden auf 180° erhitzt, dann aber der braune Rohrinhalt direkt mit verdünnter Salzsäure versetzt, worauf sich das schwer lösliche *N*-Demethylo-kodein-Chlorhydrat krystallinisch abscheidet. Die Ausbeute beträgt bei diesem Verfahren nach dem Umkrystallisieren aus 50-proz. Alkohol 0.4 g.

Darstellung von *N*-Demethylo-kodein aus Kodein-oxyd.

Werden 4 g Kodeinoxyd mit einer 10-prozentigen, wäßrigen Kaliumchromatlösung versetzt, so tritt unter Aufschäumen und Erwärmung Lösung ein, die Farbe schlägt in Dunkelbraun um, und es macht sich ein starker Geruch nach Formaldehyd bemerkbar. Hierauf

wird so lange auf dem Wasserbad erwärmt, bis die Abspaltung des Formaldehyds beendet ist. Dann läßt man abkühlen und fügt zu der Flüssigkeit so viel Alkohol hinzu, bis sich eine braune, flockige Verunreinigung gelöst hat und die anorganischen Verbindungen ausgefällt sind, zentrifugiert und dekantiert von den abgeschleuderten Chromverbindungen. Wird schließlich die klare, braune Lösung auf dem Wasserbad eingedunstet und der schmierige Rückstand mit verdünnter Salzsäure verrieben, so erstarrt er zu einem Brei von Krystallen, die sich aus 50-prozentigem Alkohol umlösen lassen. Die Ausbeute an der reinen Substanz beträgt 1 g. Sie ist identisch mit *N*-Demethylokodein-Chlorhydrat.

---

187. A. Windaus: Überführung des Cholesterins in Koprosterin. (XXIV. Mitteilung zur Kenntnis des Cholesterins.)

[Aus dem Allgemeinen Chemischen Laboratorium der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 4. Juli 1916.)

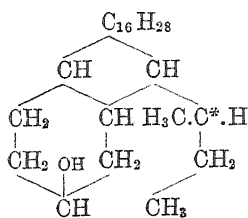
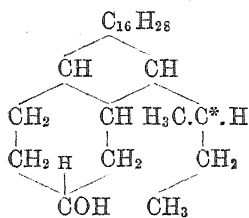
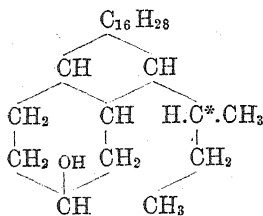
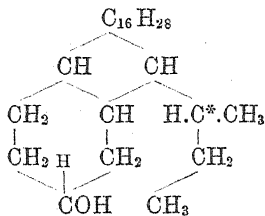
In den letzten Arbeiten haben sich Cl. Uibrig und A. Windaus[1]) mit den natürlich vorkommenden und den künstlich bereiteten Dihydrocholesterinen beschäftigt und die folgenden vier Alkohole untersucht: das β-Cholestanol (I.), das ε-Cholestanol (II.), das Koprosterin (III.) und das Pseudokoprosterin (oder δ-Cholestanol) (IV.)[2]).

I und II lassen sich durch Kochen ihrer amylalkoholischen Lösungen mit Natriumamylat in einander umwandeln und unterscheiden sich von einander nur durch die sterische Anordnung der Hydroxylgruppe an einem asymmetrischen Kohlenstoffatom (etwa wie Borneol und Isoborneol); dasselbe gilt für III und IV.

I und III unterscheiden sich von einander nur durch die sterische Anordnung eines Wasserstoffatoms an einem andern asymmetrischen Kohlenstoffatom und haben sich bisher nicht in einander umwandeln lassen; dasselbe gilt für II und IV.

---

[1]) A. Windaus und Cl. Uibrig: B. 46, 2487 [1913]; 47, 2384 [1914]; 48, 857 [1915].

[2]) Um die Übersicht zu erleichtern, verwende ich dieselben Konstitutionsformeln wie in den früheren Arbeiten, obschon unveröffentlichte Versuche gezeigt haben, daß vermutlich eine kleine Änderung an den Formeln vorzunehmen ist.

Bemerkenswert ist es, daß I und III mit Digitonin zu schwer löslichen Additionsverbindungen zusammentreten, während II und IV mit Digitonin nicht reagieren. Dieses Verhalten ermöglicht eine quantitative Trennung der isomeren Alkohole und ist für die ganze Untersuchung der beiden Gruppen von ausschlaggebender Bedeutung geworden.

Das ausführliche Studium der hydrierten Cholesterine war die Vorarbeit gewesen für das eigentliche Ziel der Untersuchung, die Überführung des Cholesterins in Koprosterin, eine Aufgabe, die auch physiologisches Interesse besitzt. Während nämlich die Fäulnisbakterien des Darms das Cholesterin hauptsächlich in Koprosterin verwandeln, entsteht im Laboratorium bei der Hydrierung des Cholesterins mit Platin als Katalysator ausschließlich (oder fast ausschließlich) β-Cholestanol. Auch die Reduktion mit Natrium und Amylalkohol führt entgegen einer früheren Annahme nicht zu Koprosterin, sondern zu einem Kondensationsprodukte zwischen Cholesterin und Amylalkohol. Andre Reduktionsmittel greifen das Cholesterin entweder nicht an oder liefern ebenfalls β-Cholestanol.

Nach vielen vergeblichen Versuchen habe ich dann gefunden, daß die Reduktion des Cholesterins einen besondern Verlauf nimmt, wenn man Nickel als Katalysator verwendet und den Wasserstoff bei 200° einwirken läßt. Unter diesen Bedingungen erhält man ein neues Produkt, das γ-Cholestanol, das einen ähnlichen Schmelzpunkt und ein ähnliches Drehungsvermögen besitzt wie β-Cholestanol; es unter-

scheidet sich aber in charakteristischer Weise dadurch vom β-Cholestanol, daß es aus verdünntem Alkohol stets krystallwasserfrei erhalten wird, während unter denselben Bedingungen das β-Cholestanol mit 1 Mol. Wasser krystallisiert.

Die Untersuchung des γ-Cholestanols hat sich äußerst schwierig gestaltet und hat wiederholt in die Irre geführt. Schließlich stellte es sich heraus, daß das γ-Cholestanol eine Additionsverbindung zwischen verschiedenen hydrierten Cholesterinen darstellt. Eine solche Additionsverbindung zwischen β-Cholestanol und Pseudokoprosterin haben wir neulich beschrieben: 1 Mol. β-Cholestanol (Schmp. 141°) und 1 Mol. Pseudokoprosterin (Schmp. 117°) vereinigen sich zu einem Halbracemat vom Schmp. 154°. Dieses Halbracemat krystallisiert ohne Krystallwasser, während β-Cholestanol 1 Mol. Krystallwasser enthält [1]).

Das γ-Cholestanol besteht wesentlich aus diesem partiellen Racemat, häufig ist es aber noch komplizierter zusammengesetzt und enthält auch ε-Cholestanol (Schmp. 184°). Der Schmelzpunkt des γ-Cholestanols liegt bei etwa 147°, und eine Trennung der drei Komponenten durch physikalische Mittel gelingt nicht.

Die Erkenntnis, daß das γ-Cholestanol ein so kompliziertes Gebilde darstellt, ist auf folgendem Wege gewonnen worden:

Bei dem Versuche, das γ-Cholestanol in ein Acetylderivat überzuführen, erhielt ich kein einheitliches Reaktionsprodukt, sondern ein Gemisch verschiedener Ester, aus denen sich das Acetat des β-Cholestanols als das am schwersten lösliche in reinem Zustand isolieren ließ. Dieser Befund deutete darauf hin, daß sich entweder das γ-Cholestanol beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid partiell in β-Cholestanol umwandle, oder daß das β-Cholestanol in irgend einer Form im γ-Cholestanol vorhanden sei. Daß diese zweite Annahme die richtige war, ergab sich aus dem Verhalten des γ-Cholestanols gegenüber Digitonin unter Bedingungen, bei welchen eine Umlagerung ausgeschlossen war. Es stellte sich nämlich heraus, daß nur etwa 50 % des γ-Cholestanols mittels Digitonins in der Kälte ausgefällt werden und daß diese Fällung ausschließlich aus dem Digitonid des β-Cholestanols besteht. Nach der Abtrennung des β-Cholestanols aus dem γ-Produkte blieb ein Rückstand, in welchem man durch Bereitung charakteristischer Derivate die Anwesenheit von Pseudokoprosterin und ε-Cholestanol sicher nachweisen konnte.

Die Trennung des Pseudokoprosterins und des ε-Cholestanols durch fraktionierte Krystallisation ist außerordentlich schwierig; ich habe darum einen besondern und eigenartigen Weg eingeschlagen, um

---

[1]) Windaus und Uibrig, B. 48, 861 [1915].

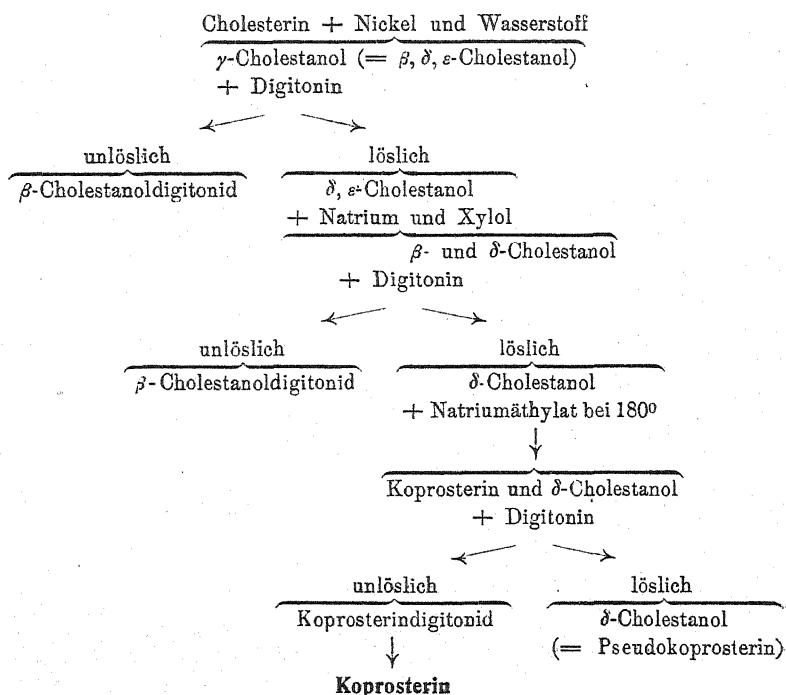
das Pseudokoprosterin rein zu erhalten. Beim Kochen mit Natriumamylat und Amylalkohol lagert sich das ε-Cholestanol zu etwa 90 % in β-Cholestanol um, das Pseudokoprosterin nur zu etwa 10 % in Koprosterin um. Die entstandenen Stoffe (β-Cholestanol und Koprosterin) lassen sich aber durch Digitonin ausfällen und entfernen; man erhält dann ein Filtrat, das nur noch wenig ε-Cholestanol und hauptsächlich Pseudokoprosterin enthält. Durch Wiederholung der Operation kann man das ε-Cholestanol annähernd vollständig entfernen und ein Pseudokoprosterin bereiten, das von Isomeren praktisch frei ist.

Auf diesem Wege ist es also über das γ-Cholestanol geglückt, das Pseudokoprosterin aus dem Cholesterin zu erhalten, und hierdurch ist auch die Hauptaufgabe, die Überführung des Cholesterins in Koprosterin, gelöst; denn daß sich das Pseudokoprosterin partiell in Koprosterin umwandeln läßt, habe ich, wie oben erwähnt, schon früher beobachtet.

Um das Ergebnis der ganzen Arbeit aber einwandfrei zu gestalten, habe ich die früheren Versuche mit »synthetischem« Pseudokoprosterin wiederholt; früher hatte ich die Umlagerung mit Natriumamylat und Amylalkohol vorgenommen; dies ist aber unvorteilhaft, weil hierbei höchstens 10 % des Pseudokoprosterins in Koprosterin umgewandelt werden und außerdem kleine Mengen Amylkondensationsprodukte entstehen, die das Reaktionsprodukt verunreinigen. Ich habe darum systematisch das Gleichgewicht zwischen Koprosterin und Pseudokoprosterin bei verschiedenen Temperaturen und unter Verwendung verschiedener Lösungsmittel studiert und habe gefunden, daß die besten Ausbeuten (über 20 %) an Koprosterin erzielt werden, wenn man Pseudokoprosterin mit Natriumäthylat und Alkohol im Autoklaven auf 180° erhitzt.

Aus dem Reaktionsprodukte wird das gebildete Koprosterin mit Digitonin ausgefällt, aus dem trocknen Digitonid mit siedendem Xylol extrahiert und nach dem Verdunsten des Xylols aus Methylalkohol umkrystallisiert. Man erhält so ein prachtvoll krystallisierendes Koprosterin, das bei 101—102° schmilzt und vollständig identisch ist mit reinem, natürlichen Koprosterin.

So ist also nach jahrelanger Arbeit die Überführung des Cholesterins in Koprosterin gelungen und nunmehr das von den Bakterien im Darmkanale gebildete Produkt auch auf chemischem Wege leicht zugänglich geworden. Unaufgeklärt und überraschend bleibt allerdings der Umstand, daß bei Verwendung verschiedener Katalysatoren und Fermente nicht identische, sondern isomere Dihydrocholesterine gebildet werden.

Schematische Übersicht der Umwandlung des Cholesterins in Koprosterin.

Experimenteller Teil.

Reduktion des Cholesterins mit Nickel und Wasserstoff.

Zur Reduktion des Cholesterins mit Nickel und Wasserstoff habe ich das Verfahren von Leprince und Sieveke[1]) verwendet, das eine Modifikation der Sabatier und Senderensschen Reduktionsmethode darstellt und gestattet, auch flüssige Substanzen zu hydrieren, wenn sie nur in geeigneter Weise mit Wasserstoff und dem Katalysator innig in Berührung gebracht werden. Bekanntlich wird das Verfahren in der Technik zum Härten der Fette angewendet.

Die Apparatur war bei meinen Versuchen die folgende: In einen Aluminiumbecher, der durch einen doppelt durchbohrten Deckel verschlossen war, ragte durch die eine Öffnung ein Thermometer, durch die andere ein Metallrührer, der aus einer beiderseits offenen Messingröhre mit vier unten angeschmolzenen Flügeln bestand. Durch die Rührerwelle und das Messingrohr

---

[1]) C. 1903, I, 1199.

war bis auf den Boden des Tiegels ein Glasrohr geführt, das zum Einleiten des Wasserstoffes diente.

Bei der Anstellung des Versuches wurden 30 g Cholesterin mit 10 g katalytisch wirksamem Nickel in den Aluminiumbecher gebracht, dann wurde im Luftbad von Lothar Meyer auf 200° erhitzt und während 8 Stunden unter ständigem Rühren gereinigter Wasserstoff durch die Mischung geleitet. Der erkaltete Inhalt des Tiegels wurde in niedrig siedendem Petroläther gelöst, die Lösung vom Nickelpulver abfiltriert, konzentriert, in eine Kältemischung gebracht und das allmählich ausfallende γ-Cholestanol abgesaugt. Ausbeute 30 %.

Später habe ich die Reduktion in etwas anderer Weise vorgenommen und hierbei die Erfahrungen von Erdmann und Bedford[1]) verwertet. Zur Bereitung eines sehr aktiven Katalysators löste ich 30 g reines Nickelnitrat und 6 g Traubenzucker in wenig Wasser und ließ diese Mischung langsam in einen zur Rotglut erhitzten großen Quarztiegel tropfen. Das so bereitete sehr voluminöse Nickeloxyd reduzierte ich im Wasserstoffstrom bei 290° und füllte es bei vollständigem Ausschluß der Luft zusammen mit 30 g Cholesterin in einen Rundkolben, in dessen Boden ein Gaszuleitungsrohr eingeschmolzen war; dann erhitzte ich den Kolben im Ölbad auf 200° und leitete einen Strom gereinigten Wasserstoffs 8 Stunden von unten hinein. Bei dieser Arbeitsweise wird das Cholesterin von dem voluminösen Nickel ganz aufgesogen und sehr glatt reduziert. Um das gebildete γ-Cholestanol zu gewinnen, mußte das Nickelpulver im Soxhletschen Extraktionsapparat mit Äther mehrere Stunden behandelt werden. Der Rückstand der Ätherextraktion wurde dann aus niedrig siedendem Petroläther umkrystallisiert und lieferte γ-Cholestanol in einer Ausbeute von 80 %.

Eigenschaften des γ-Cholestanols.

Das so gewonnene γ-Cholestanol ist leicht löslich in Chloroform und Äther, etwas schwerer löslich in Benzol, Eisessig und Äthylalkohol, schwer löslich in kaltem Methylalkohol und Petroläther. Aus Alkohol umkrystallisiert bildet es große, tafelförmige Gebilde, deren Schmelzpunkt bei etwa 146° liegt. Gegenüber Farbenreaktionen verhält sich γ-Cholestanol wie β-Cholestanol.

0.2300 g Sbst.: 0.7058 g CO_2, 0.2499 g H_2O.

$C_{27}H_{48}O$. Ber. C 83.50, H 12.30.
Gef. » 83.69, » 12.16.

---

[1]) J. pr. [2] 87, 425 [1913] und D. R.-P. Kl. 12g Nr. 260009.

Eine Anzahl von Versuchen hat ergeben, daß das γ-Cholestanol stets krystallwasserfrei erhalten wird, während das β-Cholestanol unter genau denselben Bedingungen mit 1 Mol. Krystallwasser krystallisiert.

Drehung: γ-Cholestanol ist rechtsdrehend. Die Bestimmung in trocknem Äther ergab $\alpha = 1.565^0$, $l = 2$ dm, $c = 2.6306$. $[\alpha]_D^{18} = +29.90^0$.

Molekulargewichtsbestimmung: 0.3529 g γ-Cholestanol in 10 g Naphthalin ergaben eine Schmelzpunktserniedrigung von 0.634°.

$C_{27}H_{48}O$. Ber. M 388. Gef. M 387.

Aus dieser Bestimmung geht hervor, daß das Halbracemat in Lösung vollständig dissoziiert ist[1]).

Trennung des γ-Cholestanols in β-, δ- und ε-Cholestanol.

10 g γ-Cholestanol wurden in 250 ccm Äthylalkohol in der Hitze gelöst und mit 20 g Digitonin in 1000 ccm Äthylalkohol versetzt. Die gebildete Additionsverbindung (A) fiel alsbald aus und wurde nach einigen Stunden abfiltriert und mit Alkohol ausgewaschen. Das Filtrat (B) gab mit Digitoninlösung keine Fällung mehr. Der Niederschlag A wog nach dem Trocknen etwa 19 g, er wurde fein zerrieben und im Extraktionsapparat von Stock[2]) 24 Stunden mit siedendem Xylol ausgezogen. Hierbei fand eine Zerlegung der Additionsverbindung statt, das Digitonin blieb unlöslich in der Hülse zurück, während das Cholestanol von dem Xylol aufgenommen wurde; nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde es aus Alkohol umkrystallisiert und erwies sich als vollkommen reines β-Cholestanol. Die Identität wurde festgestellt durch Mischschmelzpunkt und Krystallwassergehalt, sowie durch Bereitung mehrerer Ester (Formiat, Acetat, Propionat, Butyrat, Isobutyrat, Benzoat, Cinnamat). Das Filtrat B wurde konzentriert und dann wiederholt mit Äther ausgeschüttelt. Der Äther hinterließ beim Abdestillieren ein Material, das fraktioniert aus Methylalkohol umkrystallisiert wurde. Hierbei fiel zuerst eine schwer lösliche Verbindung aus, die bei 183° schmolz und sich mit dem ε-Cholestanol als identisch erwies, wie durch Mischschmelzpunkt und Überführung in β-Cholestanon bewiesen wurde.

Nach möglichst vollständiger Abtrennung des ε-Cholestanols hinterblieb ein Stoff, das »δ-Cholestanol«, das viel leichter in Methylalkohol löslich war und etwas unscharf zwischen 109—112° schmolz;

---

[1]) Über eine Reihe anderer Umsetzungen mit γ-Cholestanol s. J. Adamla, Beiträge zur Kenntnis des Cholesterins, Inaug.-Dissert., Freiburg i. B. 1911, S. 8—18; ferner Cl. Uibrig, Studien über die Hydrierung des Cholesterins und über Koprosterin, Inaug.-Dissert., Freiburg i. B. 1915, S. 26—31 u. 43—48.

[2]) B. 39, 1976 [1906].

es krystallisierte in langen Nadeln und zeigte in seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften große Ähnlichkeit mit dem Pseudokoprosterin. So lieferte es bei der Reduktion und der Oxydation dieselben Stoffe, die man aus dem Pseudokoprosterin erhält. Der zu niedrige Schmelzpunkt ist durch die Anwesenheit geringer Verunreinigung, besonders ε-Cholestanol, bedingt. Um das noch vorhandene ε-Cholestanol zu entfernen, habe ich 5 g Rohprodukt mit 250 ccm Amylalkohol und 5 g Natrium 8 Stunden unter Rückfluß gekocht, den Amylalkohol mit Wasser ausgeschüttelt, dann mit Wasserdampf abdestilliert und den Rückstand genau wie oben mit alkoholischer Digitoninlösung von dem gebildeten β-Cholestanol befreit. Später bin ich so verfahren, daß ich 5 g Rohprodukt in 100 ccm Xylol gelöst habe und unter Zusatz von 2 g Natrium 8 Stunden unter Rückfluß gekocht habe. Auch hier lagert sich das ε-Cholestanol fast völlig in β-Cholestanol um, während δ-Cholestanol fast vollständig erhalten bleibt. Nach der Entfernung des β-Cholestanols erhält man so ein fast reines δ-Cholestanol.

Eigenschaften des δ-Cholestanols.

Die so gewonnene Verbindung ist sehr leicht löslich in Äther und Chloroform, etwas schwerer löslich in Äthylalkohol und Aceton, sie krystallisiert in langen feinen Nadeln vom Schmp. 116—118° und addiert kein Brom.

0.1602 g Sbst.: 0.4893 g CO_2, 0.1751 g H_2O.

$C_{27}H_{48}O$. Ber. C 83.50, H 12.30.
Gef. » 83.30, » 12.23.

Die lufttrockne Verbindung verändert ihr Gewicht beim Trocknen auf 105° nicht.

Drehungsvermögen: Die Bestimmung wurde in Chloroform als Lösungsmittel durchgeführt: $c = 0.9488$, $l = 1$ dm, $\alpha = 0.31^0$. $[\alpha]_D^{+18} = +31.62^0$.

Für ihr Pseudokoprosterin fanden Dorée und Gardner[1]) den Schmp. 119° und $[\alpha]_D^{+20} = +31.55^0$.

In allen diesen Eigenschaften stimmt das δ-Cholestanol mit einem Pseudokoprosterin überein, das ich aus natürlichem Koprosterin durch Umlagerung mit Natrium in Xylollösung erhalten hatte. Zur sicheren Identifizierung wurden noch die folgenden Versuche vorgenommen:

δ-Cholestanol-acetat wurde aus δ-Cholestanol mit Essigsäureanhydrid in der üblichen Weise bereitet; es bildet kurze, derbe Kry-

[1]) Soc. 93, 1630 [1908].

stalle vom Schmp. 83°[1]. Dorée und Gardner geben für Pseudokoprosterin-acetat 83—84° an.

δ-Cholestylchlorid[2]) wurde aus dem δ-Cholestanol mit Phosphorpentachlorid dargestellt und mit Natrium und Amylalkokol zum δ-Cholestan reduziert. Das δ-Cholestan schmilzt bei 69—70° und gibt weder mit Koprostan aus Koprosterin noch mit dem Pseudocholestan von Mauthner[3]) eine Schmelzpunktserniedrigung. Auch das Drehungsvermögen ist dasselbe.

Mikroanalyse nach Pregl: 4.319 mg Sbst.: 13.81 mg CO_2, 4.97 mg H_2O.

$C_{27}H_{48}$. Ber. C 87.01, H 12.99.
Gef. » 87.20, » 12.88.

Oxydation des δ-Cholestanols mit Chromsäure. Die Oxydation des δ-Cholestanols wurde genau so vorgenommen, wie diejenige des β-Cholestanols[4]) und lieferte ein Keton $C_{27}H_{46}O$ und eine Dicarbonsäure $C_{27}H_{46}O_4$.

Das Keton krystallisierte in Blättchen und schmolz bei 61—62° und gab mit einem aus Koprosterin bereiteten Keton keine Schmelzpunktsdepression.

Die erhaltene Säure war in kaltem Benzol fast unlöslich und wurde aus heißer Essigsäure umkrystallisiert. Sie krystallisierte in langen Prismen und schmolz bei 249°.

0.2408 g Sbst.: 0.6571 g CO_2, 0.2326 g H_2O.

$C_{27}H_{46}O_4$. Ber. C 74.59, H 10.67.
Gef. » 74.42, » 10.80.

Titration: 0.2044 g Sbst. verbrauchten 9.66 ccm $^n/_{10}$-Kalilauge.

Äquivalentgewicht. $C_{27}H_{46}O_4$ (zweibasisch). Ber. 217. Gef. 211.

Auch diese Säure ist neuerdings von Gardner und Godden[5]) aus dem Koprosterin erhalten worden. J. Adamla[6]) hatte sie schon 1911 aus dem γ-Cholestanol bereitet.

Um die Identität der beiden Säuren sicherzustellen, habe ich sie mittels Diazomethans in ihre Dimethylester verwandelt; diese krystallisieren aus Methylalkohol in langen, dünnen Nadeln und schmelzen bei 61°. Der Mischschmelzpunkt bleibt unverändert.

---

[1]) Mikroanalyse nach Pregl: 4.336 mg Sbst.: 12.86 mg CO_2, 4.395 mg H_2O.
$C_{29}H_{50}O_2$. Ber. C 80.86, H 11.71.
Gef. » 80.88, » 11.35.

[2]) Mikroanalyse nach Pregl: 5.860 mg Sbst.: 2.110 mg AgCl.
$C_{27}H_{47}Cl$. Ber. Cl 8.72. Gef. Cl 8.91.

[3]) M. 30, 639 [1909]. [4]) B. 47, 2387 [1914].

[5]) Biochem. Journ. 7, 590 [1913] [6]) loc. cit

Mikroanalyse nach Pregl: 3.917 mg Sbst.: 10.80 mg CO_2, 3.76 mg H_2O.
$C_{29}H_{50}O_4$. Ber. C 75.26, H 10.90.
Gef. » 75.20, » 10.74.

Nach diesen Versuchen unterliegt es keinem Zweifel, daß das δ-Cholestanol mit dem Pseudokoprosterin identisch ist.

Überführung des δ-Cholestanols in Koprosterin.

Wie bereits wiederholt erwähnt, ist der Übergang des Koprosterins in Pseudokoprosterin eine umkehrbare Reaktion; das Gleichgewicht hängt von dem Lösungsmittel und der Temperatur ab. Um die günstigsten Bedingungen für die Bildung des Koprosterins zu finden, habe ich die folgenden Versuche angesetzt.

1. 0.5 g Koprosterin oder Pseudokoprosterin wurden mit 0.5 g Natrium und 25 ccm Xylol (Sdp. 138°) 8 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Bei der Verarbeitung wurden erhalten 8.2 % Koprosterin und 91.8 % Pseudokoprosterin.

2. 0.5 g Substanz wurden mit 0.5 g metallischem Natrium und 25 ccm Cymol (Sdp. 175°) 8 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Ausbeute 9.9 % Koprosterin und 90.1 % Pseudokoprosterin.

3. 0.5 g Substanz wurden mit 2 g metallischem Natrium und 50 ccm Amylalkohol (Sdp. 129°) 8 Stunden unter Rückfluß gekocht. Ausbeute 10.1 % Koprosterin und 90.9 % Pseudokoprosterin.

4. 0.5 g Substanz wurden mit 2 g metallischem Natrium und 50 ccm absolutem Alkohol bis zur Lösung des Natriums erwärmt und 8 Stunden im Autoklaven auf 150° erhitzt. Ausbeute 14.8 % Koprosterin und 85.2 % Pseudokoprosterin.

5. Ebenso wie 4, Temperatur 180°. Ausbeute 21.2 % Koprosterin und 78.8 % Pseudokoprosterin.

Nachdem die Vorversuche ergeben hatten, daß beim Versuch 5 die besten Ausbeuten an Koprosterin erhalten wurden, bin ich zur Umwandlung des δ-Cholestanols in Koprosterin folgendermaßen verfahren:

8 g δ-Cholestanol wurden mit 4 g Natrium und 200 ccm absolutem Alkohol bis zur Auflösung des Natriums gekocht und im Autoklaven 8 Stunden auf 180° erwärmt. Dann wurde die Hauptmenge des Alkohols abdestilliert, der Rückstand nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure mit Äther ausgeschüttelt, der Äther abgedunstet und das hinterbleibende Material in wenig 95-prozentigem Alkohol gelöst. Diese alkoholische Lösung, die ein Gemisch von Koprosterin und Pseudokoprosterin enthielt, wurde mit einer Auflösung von 8 g Digitonin in 400 ccm 95-prozentigem Alkohol versetzt und einige Stunden stehen gelassen; das reichlich ausfallende Koprosterin-digitonid wurde abgesaugt, mit Alkohol ausgewaschen, getrocknet und mit siedendem Xylol extrahiert; das Koprosterin wurde vom Xylol aufgenommen

und nach dem Abdestillieren des Xylols aus Methylalkohol umkrystallisiert.

Das so erhaltene Koprosterin krystallisiert in langen, derben Nadeln und besitzt ein großes Krystallisationsvermögen. Der Schmelzpunkt liegt bei 101—102°, in seinen Eigenschaften entspricht es dem natürlichen Koprosterin.

0.1843 g Sbst.: 0.5654 g CO_2, 0.2051 g H_2O.

$C_{27}H_{48}O$. Ber. C 83.50, H 12.30.

Gef. » 83.67, » 12.45.

Mikropolarisation: 0.00772 g Sbst. in Chloroform. Gesamtgewicht der Lösung 0.37963 g. Drehung im $^1/_2$-dm-Rohr für Natriumlicht bei 21° 0.36° nach rechts. $[\alpha]_D^{21} = +23.55°$ [1]).

Die Mikropolarisation hat auf meine Bitte Hr. Dr. Max Bergmann im Chemischen Laboratorium der Universität Berlin ausgeführt, wofür ich ihm den besten Dank ausspreche.

Es ist noch zu erwähnen, daß das »synthetische« Koprosterin ganz frei von Krystallwasser ist, während das natürliche lufttrockne Koprosterin meist einen geringen Gewichtsverlust beim Trocknen auf 100° zeigt. Dies beruht darauf, daß das natürliche Koprosterin meist etwas krystallwasserhaltiges β-Cholestanol enthält.

Charakteristisch für das Koprosterin ist besonders das sehr schön krystallisierende Propionat, das in der üblichen Weise dargestellt und aus Methylalkohol umkrystallisiert wurde. Es bildet lange Nadeln und schmilzt bei 99—100°. Der Mischschmelzpunkt mit dem Propionat des reinen, natürlichen Koprosterins blieb unverändert. Der von Bondzynski und Humnicki[2]) angegebene Schmp. 92° ist zu niedrig.

An der experimentellen Durchführung dieser Versuche haben sich Frl. Dr. Cl. Uibrig und die HHrn. Dr. J. Adamla und cand. chem. E. v. Graff beteiligt. Ich sage meinen Mitarbeitern für ihre wertvolle Hilfe den besten Dank. Hrn. Prof. Dr. Pregl (Graz) und Hrn. Dr. Lieb (Graz) danke ich herzlich für die Durchführung der Mikroanalysen, Hrn. Prof. Dr. Hans Fischer (Innsbruck), sowie den HHrn. Gardner und Dorée (London) für mehrere Proben Koprosterin.

---

[1]) Dorée und Gardner fanden für Koprosterin aus menschlichen Faeces den Schmp. 99—100° und $[\alpha]_D = +23.5°$ in Chloroform. — Proc. Roy. Soc. London, 80, 231 [1908].

[2]) H. 22, 396 [1896].

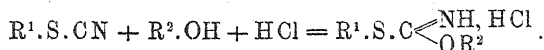
188. Angelo Knorr: Die Iminoester der Rhodanverbindungen.

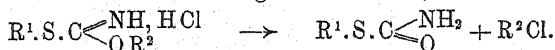
[Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Jena.]

(Eingegangen am 4. Juli 1916.)

Gelegentlich seiner umfassenden Untersuchungen der Iminoester hat Pinner auch die Einwirkung von Salzsäuregas auf Rhodanester bei Gegenwart von absolutem Alkohol geprüft[1]). Er kam dabei zu dem Befund, daß sich keine den Iminoestern entsprechenden Produkte bilden.

Wie im Folgenden gezeigt wird, ist Pinner in diesem Punkt ein Irrtum unterlaufen. Ebenso glatt nämlich wie an gewöhnliche Nitrile kann man auch an solche der allgemeinen Formel R.S.CN, also die Rhodanester, Alkohole und Chlorwasserstoff anlagern, wobei die Chlorhydrate von Alkyl- bezw. Aryl-thiolkohlensäure-iminoestern entstehen.

$$R^1.S.CN + R^2.OH + HCl = R^1.S.C{<}^{NH, HCl}_{OR^2}.$$

Diese Verbindungen sind als Iminoderivate der Monothiolkohlensäure, $HS.C{<}^{O}_{OH}$, zu betrachten. Sie sind weiße, gut krystallisierende, in reinem Zustand geruchlose Körper, die sich noch wesentlich leichter zersetzen wie die gewöhnlichen Iminoester-chlorhydrate. Schon bei längerem Stehen — besonders im Vakuum —, noch leichter beim Erwärmen, spalten sie nämlich Chloralkyl ab und gehen in die zugehörigen Alkylthiolkohlensäure-amide über, die als Amino-thiolameisensäureester in der Nomenklatur geführt werden[2]):

$$R^1.S.C{<}^{NH, HCl}_{OR^2} \longrightarrow R^1.S.C{<}^{NH_2}_{O} + R^2Cl.$$

Ganz analog zerfallen bekanntlich die gewöhnlichen Iminoester-chlorhydrate in Säureamide und Chloralkyl[3]).

Der Zerfall der Alkyl-thiolkohlensäure-iminoester-Chlorhydrate tritt um so leichter ein, je kleiner das Molekül des entstehenden Chloralkyls ist. Phenyl-thiolkohlensäure-iminoisobutylester-Chlorhydrat ist verhältnismäßig beständig.

In Wasser und in Alkohol sind die Chlorhydrate spielend löslich, doch tritt rasch Zersetzung der Lösungen ein. So scheidet sich z. B. aus der kalten wäßrigen Lösung des Chlorhydrats von Methyl-thiolkohlensäure-iminoäthylester schon nach wenigen Minuten eine Gallerte von Methylthiolkohlensäureamid (»Amino-thiolameisensäure-methylester«) $CH_3.S.CO.NH_2$ ab. In Äther und in Benzol sind die Chlorhydrate unlöslich; erwärmt man jedoch die benzolische Suspension, so erhält

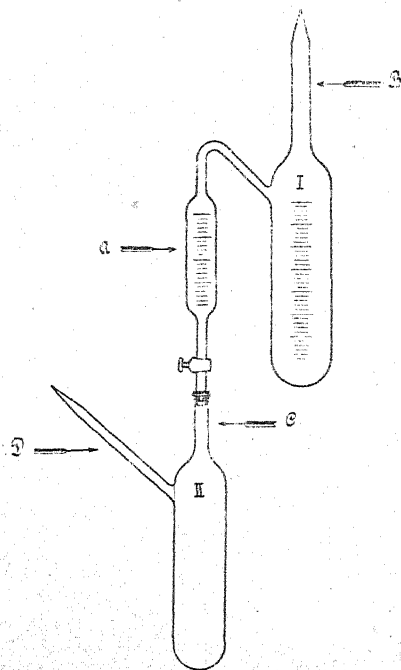
---

1) B. 14, 1082 [1881]. 2) Richter, 3. Aufl., Bd. 1, S. 74 u. 127.

3) Pinner, B. 10, 1892 [1877].

man rasch eine klare Lösung, aus der beim Erkalten ebenfalls das entsprechende Amid auskrystallisiert. Zum Nachweis der Abspaltung von Chloralkyl bringt man am einfachsten 0.5—1 g eines der Chlorhydrate in ein Reagierglas, auf das man mit Gummistopfen ein zur Capillare ausgezogenes Glasröhrchen setzt. Erwärmt man nun, bis Gasentwicklung eintritt, so kann man an der Capillare das entweichende Chloralkyl entzünden, das mit grüngesäumter Flamme abbrennt.

Infolge ihrer Empfindlichkeit ist bei der Darstellung der Alkylthiolkohlensäure-iminoester-Salze mit besonderer Sorgfalt Wasser auszuschließen, auch ein Überschuß von Chlorwasserstoff oder Alkohol als schädlich tunlichst zu vermeiden.

Folgende Darstellungsmethode erwies sich am zweckmäßigsten: Man leitet in Äthylalkohol (über $CuSO_4$ getrocknet) oder in Methylalkohol (über BaO destilliert) trocknen Chlorwasserstoff bei 0° bis zur Sättigung ein, wodurch Lösungen entstehen, die einem zufälligen Löslichkeitsverhältnis zufolge mit genügender Annäherung Alkohol und Chlorwasserstoff im molekularen Verhältnis 1 : 1 enthalten. Die Absättigung wird in einem Gefäß I nach Schlenk[1]) vorgenommen, dessen seitlicher Ansatz *a* (s. Figur) umgebogen und zu einer kleinen Glashahnbürette mit Graduierung erweitert ist. Das Gefäß selbst trägt eine Teilung von 5 zu 5 ccm. Nach der Absättigung wird die obere Röhre *b* des Gefäßes zugeschmolzen, der Glashahn der Bürette geschlossen und so jedweder Zutritt von Feuchtigkeit verhindert. Aus dem Volumen und Gewicht des angewandten Alkohols, sowie der Volumen- und Gewichtszunahme nach der Absorption läßt sich der HCl-Gehalt der Lösung pro ccm ohne weiteres berechnen. Zum Gebrauch wird dann die berechnete Anzahl ccm Lösung (1 Mol. HCl auf 1 Mol. Rhodanid) in die Bürette durch Neigen des Gefäßes übergeführt. Der Ausfluß der Bürette wird mittels eines Gummistopfens auf dem oberen Ansatz *c* eines zweiten

[1]) B. 46, 2843 [1913].

gewöhnlichen Schlenk-Gefäßes II aufgesetzt. Dasselbe ist vorher gut zu trocknen und nach der Beschickung mit Rhodanester durch den seitlichen Ansatz *d* mit trockner Kohlensäure zu füllen. Es wird von außen mit Eis gekühlt. Öffnet man nunmehr den Bürettenhahn, so fließt die alkoholische Salzsäure zum Rhodanid; daß Gefäß II wird hierauf abgenommen und unter fortwährendem Durchleiten eines schwachen CO_2-Stromes bei *c* zugeschmolzen, schließlich auch noch bei *d*. Das Reaktionsgemisch bleibt unter Eiskühlung etwa zwölf Stunden sich selbst überlassen; nach dieser Zeit öffnet man die Capillare bei *d*, wobei nur geringer Gasdruck vorhanden sein darf, falls die Reaktion gut gelungen ist. Nun leitet man wieder Kohlensäure von *d* aus durch Gefäß II, nachdem man bei *c* die Spitze abgesprengt hat. Läßt man jetzt zu der Reaktionsflüssigkeit, die nur in wenigen Fällen bereits krystallisierte Ausscheidungen enthält, über Natrium getrockneten Äther fließen, so scheiden sich rasch reichliche Mengen von Krystallen des Iminoesterchlorhydrats ab. Nach kurzem Stehen werden sie auf eine Filtriervorrichtung nach Schlenk[1]), die bei *d* aufgesetzt wird (Umschaltung des CO_2-Stroms!) hinübergespült, dort noch wiederholt mit trocknem Äther gewaschen und schließlich im CO_2-Strom getrocknet. Die zur Filtration dienende Apparatur erfüllt in diesem Falle nicht wie bei der Anwendung durch Schlenk den Zweck der Fernhaltung von Luftsauerstoff, sondern ermöglicht in bequemer Weise den vollkommenen Ausschluß von Luftfeuchtigkeit.

Die von Äther und Salzsäure befreiten Chlorhydrate sind nicht mehr hygroskopisch und können daher ohne weitere Vorsichtsmaßregeln im Exsiccator aufbewahrt werden. Sie geben bei sofortiger Analyse stimmende Werte. Die Ausbeuten sind wechselnd, in der Regel zwischen 30 % und 50 % der Theorie.

Es wurden auf diese Weise dargestellt und analysiert:

Methyl-thiolkohlensäure-iminoäthylester-Chlorhydrat, $CH_3.S.C(OC_2H_5):NH, HCl$, aus 1 Mol. Methylrhodanid + 1 Mol. HCl + 1 Mol. Äthylalkohol. Nadeln. Zersetzungspunkt unter Aufschäumen bei 84—85°, wobei sich Chloräthyl und Methylthiolkohlensäureamid bildet.

0.2204 g Sbst.: 18.0 ccm N (23°, 749 mm). — 0.1826 g Sbst. verbrauchen 11.9 ccm $^1/_{10}$-*n*. $AgNO_3$-Lösung.

$C_4H_{10}ONSCl$. Ber. N 9.00, Cl 22.83.
Gef. » 9.02, » 23.13.

Äthyl-thiolkohlensäure-iminoäthylester-Chlorhydrat, $C_2H_5.S.C(OC_2H_5):NH, HCl$, aus Äthylrhodanid und äthylalkoho-

[1]) B. 46, 2845 [1913].

lischer Salzsäure. Nadeln vom Zersetzungspunkt 74—75°. Spaltet sich in Chloräthyl und Äthylthiolkohlensäureamid.

0.1545 g Sbst.: 11.5 ccm N (22°, 738 mm). — 0.1760 g Sbst. verbrauchen 10.5 ccm $^1/_{10}$-*n*. $AgNO_3$-Lösung.

$C_5H_{12}ONSCl$. Ber. N 8.26, Cl 20.94.
Gef. » 8.14, » 21.18.

Phenyl-thiolkohlensäure-iminoäthylester-Chlorhydrat, $C_6H_5.S.C(OC_2H_5):NH, HCl$, aus Rhodanbenzol[1]) und äthylalkoholischer Salzsäure. Nadeln, Zersetzungspunkt 72—74° unter Bildung von Chloräthyl und Phenylthiolkohlensäureamid.

0.1826 g Sbst.: 10.8 ccm N (16°, 718 mm).

$C_9H_{12}ONSCl$, Ber. N 6.45. Gef. N 6.48.

Phenyl-thiolkohlensäure-iminoisobutylester-Chlorhydrat, $C_6H_5.S.C(OC_4H_9):NH, HCl$, wurde dargestellt durch Sättigen eines Gemisches von molekularen Mengen Rhodanbenzol und trocknem Isobutylalkohol mit trocknem Chlorwasserstoff in einem Gefäß nach Schlenk bei 0°. Aufarbeitung nach zwölfstündigem Stehen unter Verschluß wie gewöhnlich. Nadeln vom Zersetzungspunkt 109—110°, bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich beständig, da die Abspaltung von Chlorisobutyl und Bildung des Phenylthiolkohlensäureamids verhältnismäßig schwer erfolgt.

0.1544 g Sbst.: 0.3034 g CO_2, 0.0924 g H_2O. — 0.1360 g Sbst.: 7.3 ccm N (18°, 716 mm).

$C_{11}H_{16}ONSCl$. Ber. C 53.77, H 6.52, N 5.70.
Gef. » 53 59, » 6.65, » 5.81.

Weiterhin wurden dargestellt, aber nicht analysiert:

Methyl-thiolkohlensäure-iminomethylester-Chlorhydrat, $CH_3.S.C(OCH_3):NH, HCl$, das niedrigste Glied der Reihe, aus Methylrhodanid und methylalkoholischer Salzsäure. Prismen, Zersetzungspunkt 60—62°, Zersetzungsprodukte Chlormethyl und Methylthiolkohlensäureamid.

Äthyl-thiolkohlensäure-iminomethylester-Chlorhydat, $C_2H_5.S.C(OCH_3):NH, HCl$, Darstellung aus Äthylrhodanid mit methylalkoholischer Salzsäure, isomer mit der an erster Stelle beschriebenen Verbindung; gibt unter Chlormethylabspaltung beim Zersetzungspunkt 48—49° Äthylthiolkohlensäureamid, während das aus Methylrhodanid erhaltene Äthyliminoesterchlorhydrat in Chloräthyl und Methylthiolkohlensäureamid zerfällt.

Isobutyl-thiolkohlensäure-iminoäthylester-Chlorhydrat, $C_4H_9.S.C(OC_2H_5):NH, HCl$, aus Isobutylrhodanid und äthylalkoho-

[1]) B. 23, 738 [1890].

lischer Salzsäure. Zersetzungspunkt 76°, wobei Isobutylthiolkohlensäureamid entsteht.

Die freien Alkyl-(Aryl-)thiolkohlensäure-iminoester sind wesentlich beständiger als ihre Chlorhydrate und lassen sich sogar unzersetzt im Vakuum destillieren. Man erhält sie, wenn man ihre Chlorhydrate in Äther suspendiert und unter fortwährendem Durchschütteln mit 33-proz. wäßriger Kaliumcarbonatlösung zersetzt. Die mit Natriumsulfat getrocknete ätherische Lösung hinterläßt beim Eindampfen die freien Iminoester, welche durch Rektifikation im Vakuum gereinigt werden.

Sie bilden dann wasserhelle, leicht bewegliche, brennbare Flüssigkeiten von schwachem Geruch. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in ihre ätherischen Lösungen fallen sofort wieder die Chlorhydrate aus. Analysiert wurden:

Methyl-thiolkohlensäure-iminoäthylester (siedet bei 56° unter ca. 25 mm Druck).

0.3019 g Sbst.: 30.7 ccm N (16°, 750 mm).

C_4H_9ONS. Ber. N 11.76. Gef. N 11.64.

Phenyl-thiolkohlensäure-iminoisobutylester.

0.2656 g Sbst.: 16.2 ccm N (17°, 710 mm).

$C_{11}H_{15}ONS$. Ber. N 6.69. Gef. N 6.57.

Eine Reihe der aus den Alkyl- und Aryl-thiolkohlensäure-iminoester-Chlorhydraten durch Chloralkylabspaltung entstehenden Alkyl-(Aryl)-thiolkohlensäureamide, der sogenannten Amino-thiolameisensäureester, sind bereits bekannt[1]).

Doch sind die Wege, die zu ihnen führten, als Darstellungsmethoden nicht oder schlecht geeignet. Die Verseifung der leicht zugänglichen — teilweise käuflichen — Rhodanide, wie sie der Weg über die Iminoester bezeichnet, liefert dagegen diese Amide in guter Ausbeute und ermöglicht auch die Darstellung bis jetzt noch nicht bekannter Alkylthiolkohlensäureamide.

Man geht am zweckmäßigsten von den Chlorhydraten der Iminoäthylester aus, da diese am leichtesten rein in befriedigender Ausbeute erhältlich sind. Durch Erhitzen auf dem Wasserbade gehen sie in die schön krystallisierten Alkylthiolkohlensäureamide über, die ohne weiteres rein sind, aber auch noch aus Benzol, Alkohol oder Ligroin umkrystallisiert werden können. Beim Umkrystallisieren aus

---

[1]) Blankenhorn, J. pr. [2] **16**, 376; Wheeler u. Barnes, Am. **22**, 144; Salomon, J. pr. [2] **7**, 256, **10**, 32: Fleischer, B. **9**, 991 [1876]; Pinner, B. **14**, 1083 [1881]; Rivier, Bl. [4] **1**, 736; C. **1907**, [2] 1159.

heißem Wasser erleiden sie teilweise Zersetzung, in kaltem Wasser sind sie so gut wie unlöslich.

So wird erhalten:

Methyl-thiolkohlensäure-amid (»Amino-thiolameisensäure-methylester«)[1], $CH_3.S.CO.NH_2$, aus den Iminoesterchlorhydraten der Formel $CH_3.S.C(OR):NH, HCl$ durch Chloralkylabspaltung. Es bildet Prismen, leicht löslich in Äther und Alkohol, schwerer in Benzol und Ligroin, Schmp. 107°.

Äthyl-thiolkohlensäure-amid (»Thio-urethan, Amino-thiolameisensäure-äthylester«)[2], $C_2H_5.S.CO.NH_2$, aus den salzsauren Iminoestern der Äthylthiolkohlensäure. Krystallisiert aus Wasser oder Alkohol in großen, weißen Blättern vom Schmp. 104°.

Isobutyl-thiolkohlensäure-amid[3] (»Amino-thiolameisensäure-isobutylester«), $C_4H_9.S.CO.NH_2$, aus dem Chlorhydrat des Isobutyl-thiolkohlensäure-iminoäthylesters. Kommt aus Benzol in glashellen Krystallblättern, die bei 102° schmelzen.

0.1643 g Sbst.: 16.1 ccm N (22°, 743 mm).

$C_5H_{11}ONS$. Ber. N 10.53. Gef. N 10.79.

Phenyl-thiolkohlensäure-amid (»Amino-thiolameisensäure-phenylester«)[4], $C_6H_5.S.CO.NH_2$, aus den Iminoestern der Phenylthiolkohlensäure. Krystallisiert aus Benzol oder aus Wasser in Krystallblättern vom Schmp. 96—98° (Rivier 91—92°).

0.2022 g Sbst.: 17.0 ccm N (17°, 720 mm).

C_7H_7ONS. Ber. N 9.15. Gef. N 9.18.

Die Untersuchung der Iminoester aus Rhodaniden und ähnlich gebauten Nitrilen wird fortgesetzt.

---

[1] Blankenhorn, loc. cit. [2] Salomon, loc. cit.
[3] Wheeler, Barnes, loc. cit. [4] Rivier, loc. cit.

189. Erich Tiede: Ein Nachtrag zur Frage des aktiven Stickstoffs.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 8. Juli 1916.)

In einer Reihe von, in diesen Berichten veröffentlichten, Arbeiten[1]) hatte ich gemeinsam mit Emil Domcke den experimentellen Nachweis zu führen gesucht, daß das von R. J. Strutt der Bildung einer chemisch aktiven Stickstoff-Modifikation zugeschriebene gelbe Nachleuchten dieses Gases an einen gewissen Sauerstoffgehalt gebunden ist. Von Strutt, der gemeinsam mit H. B. Baker[2]) unsere Versuche nachgeprüft hatte, waren wir dann scharf in diesen Berichten angegriffen worden. Die englischen Forscher hatten, wie sie wörtlich schrieben, unsere Versuche »unter Aufwendung jeder erdenklichen Sorgfalt wiederholt«[3]), ohne, wie es an einer anderen Stelle[4]) heißt, »auch nur die geringste Bestätigung der Auffassung zu gewinnen, daß Sauerstoff gegenwärtig sein muß, wenn usw.«. Zur rascheren Aufklärung der Sachlage sind wir dann mit unseren Apparaten im Juli 1914 in London gewesen und haben die Resultate unserer in 10 Tagen gemeinsam ausgeführten Versuche in diesen Berichten[5]) veröffentlicht. Sie hatten das für uns erfreuliche Ergebnis, daß die englischen Forscher sich durch die in unseren Apparaten vorgeführten Experimente für überzeugt erklärten, daß Sauerstoff die Intensität des Leuchtens vermehre. Andererseits gab der reinste Stickstoff unter den Bedingungsn von Baker und Strutt ein glänzendes Leuchten.

R. J. Strutt, der das Unbefriedigende der während der nur so kurzen Zeit möglichen gemeinsamen Versuche empfunden hatte, hat sich nun weiter mit der Frage des Nachleuchtens beschäftigt und hat die Resultate in den Proceedings of the Royal Society im April 1915, Ser. A. Vol. **91**, S. 303—318 veröffentlicht. Die Arbeit ist trotz des Krieges, aber verspätet, nach Deutschland gekommen und auch im Zentralblatt[6]) referiert worden. Dieses Referat aber ist leider dem Inhalt der umfangreichen Arbeit nicht ganz gerecht geworden, namentlich geht in keiner Weise daraus hervor, daß die Struttsche Arbeit unmittelbar an unsere gemeinsamen Londoner Versuche anschließt und sich fast ausschließlich mit meinen Versuchen befaßt. Da die Arbeit auch in der sonst trefflichen Übersicht von

---

[1]) B. **46**, 4095 [1913] u. **47**, 420 [1914]. [2]) B. **47**, 801, 1049 [1914].
[3]) B. **47**, 1050 [1914]. [4]) B. **47**, 803 [1914]. [5]) B. **47**, 2283—84 [1914].
[6]) C. **1915**, I, 1249.

H. v. Wartenberg in der Zeitschrift für Elektrochemie Bd. 21, 464 [1915] noch nicht berücksichtigt ist, so möchte ich für die deutschen Fachgenossen hier auf die Struttsche Arbeit hinweisen und nur bemerken, daß Strutt in loyaler Weise nunmehr meine, das Nachleuchten betreffenden, Behauptungen bestätigt und durch neue Experimente nach teilweise von mir gegebenen Anregungen stützt. Er macht u. a. quantitative Angaben über die Menge von Sauerstoff, die notwendig ist, um eine Maximalintensität des Nachleuchtens zu erzielen. Ferner glaubt er das Mißlingen eines gemeinsam in London ausgeführten Versuches — durch heißes Kupfer den Stickstoff zu entleuchten, wie es mir früher gelungen war —, darauf zurückführen zu können, daß das von ihm benutzte Kupfer noch durch das zum Ziehen des Kupferdrahtes gebrauchte Paraffinöl verunreinigt war. Schließlich führt er den Nachweis, daß außer Sauerstoff noch eine ganze Anzahl anderer Stoffe befähigt sind, das Nachleuchten und nach seiner Ansicht damit auch die Bildung der chemisch aktiven Modifikation im Stickstoff hervorzurufen. Hierbei weist er auch in direktem Gegensatz zu den Beobachtungen von Koenig[1]) darauf hin, daß auch Quecksilber zu den das Nachleuchten stark anregenden Körpern gehört. Hoffentlich werden auch diese Fragen nach Änderung der den Arbeiten so ungünstigen gegenwärtigen Zeitlage, die auch der Grund dafür ist, daß ich erst heute diesen Nachtrag bringe, noch geklärt.

---

190. Erich Tiede: Die Zersetzung der Alkali- und Erdalkali-azide im Hochvakuum zur Reindarstellung von Stickstoff.

[Aus dem Chem. Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 8. Juli 1916.)

Bei meinen, gemeinsam mit Emil Domcke in diesen Berichten veröffentlichten Untersuchungen[2]) »Zur Frage des aktiven Stickstoffes« habe ich gefunden, daß man durch vorsichtige Zersetzung von stickstoffwasserstoffsaurem Barium zu ganz außerordentlich reinem Stickstoff gelangen kann. Da die Darstellung dieses Gases in reinster Form, besonders für physikalische Forschungen auf dem Gebiete der Elektronen, sowie der lichtelektrischen Erscheinungen, in neuerer Zeit große Bedeutung gewonnen hat, so habe ich die Zersetzungsverhält-

[1]) Z. El. Ch. 21, 275 ff. [2]) S. vorhergehende Arbeit.

nisse bei den ihrer relativen Ungefährlichkeit halber allein in Frage kommenden Aziden der Alkali- und Erdalkalimetalle näher untersucht und gebe in Folgendem kurz, hauptsächlich in tabellarischer Form, eine Übersicht meiner Resultate.

Curtius[1]), der Entdecker der Azide, hat in seinen grundlegenden Arbeiten die Zersetzung der entsprechenden Salze in Metall und Stickstoff unter Atmosphärendruck in einer engen Schmelzpunktscapillare vorgenommen, Zersetzungstemperatur und, soweit vorhanden, Schmelzpunkt bestimmt, und das sonstige Verhalten der Körper bei der Zersetzung beschrieben.

Von Ebler[2]) wurde die Zersetzung von Radiumazid im Hochvakuum zur Darstellung metallischen Radiums benutzt.

Ich habe die Zersetzung der Azide in einem ungefähr 10 mm weiten Röhrchen aus Jenaer Glas, welches mit der Quecksilber-Gaede-Pumpe durch einen Schliff verbunden war, vorgenommen. Als Heizvorrichtung diente ein Paraffin-, in einigen Fällen ein Sandbad. Das Vakuum wurde in üblicher Weise mit Hilfe eines seitlich an das Zersetzungsgefäß angeschmolzenen Entladungsrohres kontrolliert, und es wurden die Versuche nach vollständiger Trocknung der Präparate im Hochvakuum bei langsamer Steigerung der Temperatur unter spektroskopischer Beobachtung der auftretenden Entladungserscheinungen ausgeführt.

Von den Alkalien kamen die Azide von Natrium, Kalium, Rubidium und Caesium zur Untersuchung. Im Gegensatz zu diesen Körpern ist Lithiumazid ziemlich explosiv und wurde darum nicht bearbeitet. Ferner wurden die Azide von Calcium, Strontium und Barium behandelt. Die Salze wurden durch Neutralisation der im Handel befindlichen 5-prozentigen Stickstoffwasserstoffsäure mit den entsprechenden Metallhydraten hergestellt, durch sorgfältige, mehrfache Umkrystallisation in Platingefäßen gereinigt und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Kalium- und Natriumazid wurden auch aus der Handelsware durch Umkrystallisieren gewonnen. Je 0.5 g kamen bei jedem Versuch zur Anwendung.

Meine bereits früher gemachte Beobachtung, daß, nachdem der Zerfall des Azides bei einer bestimmten, reproduzierbaren Temperatur begonnen hat, dann die weitere Zersetzung bei einer wesentlich niedrigeren Temperatur erfolgt, wurde bei den Erdalkaliaziden in jedem Fall bestätigt. Offenbar wirkt das, nach Beginn der Zersetzung vorhandene, feinverteilte Metall in diesem Sinne katalytisch. Da die Zersetzung innerhalb eines großen Temperaturintervalles vor sich geht,

---

[1]) J. pr. [2] 58, 261 ff. [1898]. [2]) B. 43, 2613 [1910].

habe ich in der Tabelle als eigentliche Zerfallstemperatur diejenige aufgeführt, bei der nach meinen Beobachtungen eine ruhige, gleichmäßige Stickstoffentwicklung stattfindet. Den oben erwähnten, wesentlich höher liegenden Punkt der beginnenden Zersetzung habe ich ebenfalls aufgenommen. Diese Temperaturen liegen etwas niedriger als die von Curtius bei Atmosphärendruck ermittelten. Die Alkalimetalle scheiden sich in glänzenden, silberweißen, beim Natrium etwas gelblichen Spiegeln an den Wandungen des Zersetzungsgefäßes ab. Die Erdalkalimetalle bleiben zunächst als schwärzliche Pulver am Boden des Rohres zurück, bei andauernder Erhitzung destillieren sie allmählich als Spiegel an die Wandungen. Die Bildung der so außerordentlich absorptionsfähigen Metalle bietet eine weitere Gewähr für die unerreichte Reinheit des entwickelten Stickstoffes. Die Zersetzung wurde stets vollständig zu Ende geführt, bis auch bei dauernd steigender Temperatur kein Gas mehr abgegeben wurde, und das Vakuum undurchschlagbar geworden war.

Bemerkenswert war das Verhalten der bei langsamer Zersetzung in außerordentlich feiner Verteilung als schwarzes Pulver zurückbleibenden Erdalkalimetalle an der Luft. Beim langsamen Einströmen von Luft flammten die Pulver auf, ohne aber die schwarze Färbung zu verlieren, und unmittelbar darauf machte sich an der Einströmungsöffnung ein starker Ammoniakgeruch bemerkbar. Wurden die Substanzen dann direkt an der Luft auf dem Platinspatel im Bunsenbrenner erhitzt, so gingen sie unter erneuter Feuererscheinung in rein weißes Oxyd über. Offenbar tritt also zunächst Nitridbildung ein, wobei ich es dahingestellt sein lassen will, ob nicht bei der ersten Feuererscheinung bereits auch eine teilweise Oxydation besonders fein verteilter Partikelchen stattfindet. Vielleicht wird auch schon während der eigentlichen Zersetzung etwas Stickstoff am Metall als Nitrid gebunden.

Der Zerfall verlief im übrigen bei vorsichtiger Steigerung der Temperatur bei allen Präparaten in meinen Versuchen ruhig und völlig gefahrlos, nur einmal bei einem Calciumazidpräparat erfolgte eine kleine Explosion, bei der das Zersetzungsgefäß zertrümmert wurde. Vielleicht war das Salz unrein gewesen oder die Temperatur sehr plötzlich angestiegen. Wie schon von Curtius festgestellt, schmelzen von den in dieser Arbeit behandelten Aziden nur die von Kalium, Rubidium und Caesium. Diese entwickeln aber bereits vor dem Schmelzen im Vakuum etwas Stickstoff.

Bei keinem der untersuchten Azide konnte in einem beobachteten Intervall von 3 Stunden eine Zersetzung bei gewöhnlicher Temperatur, etwa durch das Licht, festgestellt werden.

Die Tabelle enthält die wesentlichsten Beobachtungen zur Übersicht.

Präparate	Temperaturen der beginnenden Zersetzung	Temperaturen der gleichmäßigen N-Entwicklung
Azide von	etwa bei	etwa bei
Na	330°	280°
K	320° (schmilzt 350°)	360°
Rb	260° (» 300°)	310°
Cs	290° (» 320°)	350°
Ca	110°	100°
Sr	140°	110°
Ba	160°	120°

Wie bereits erwähnt, findet nach einmal eingeleiteter Zersetzung der weitere Zerfall bei viel geringerer Temperatur statt, doch habe ich die Minimumwerte dafür nicht angegeben, da sie nicht immer reproduzierbar waren, und ich habe in der Tabelle nur die Temperaturen der gleichmäßigen Stickstoffentwicklung neben den Anfangstemperaturen vermerkt. Einzelne Präparate entwickelten, nachdem sie erst einmal bis zur Anfangstemperatur, die in allen Fällen oberhalb 100° lag, erhitzt worden waren, bereits von 50° an Stickstoff.

Der entwickelte Stickstoff ist in allen Fällen außerordentlich rein, und es muß dem Einzelfall überlassen bleiben, welches Azid man benutzen will. Die Natrium- und Kaliumsalze haben den Vorzug, im Handel erhältlich zu sein, den Nachteil, daß sie erst bei vergleichsweise hoher Temperatur zerfallen. In anderen Fällen wird wieder die verschiedene Flüchtigkeit der zurückbleibenden Metalle entscheidend sein.

---

191. Erich Tiede: Reindarstellung von Magnesiumsulfid und seine Phosphorescenz. I.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 8. Juli 1916.)

Gelegentlich der Wiederaufnahme einer durch den Krieg unterbrochenen Arbeit über den Zusammenhang zwischen phosphorescierendem Zinksulfid und durch Belichtung sich schwärzender Lithopone habe ich mich auch mit Magnesiumsulfid beschäftigt und seine Phosphorescenzfähigkeit feststellen können.

Von den Sulfiden der zweiten Gruppe des periodischem Systems sind außer Zinksulfid die Sulfide der Erdalkalien unter bestimmten

Bedingungen nach vorhergegangener Belichtung befähigt, im Dunkeln nachzuleuchten. Vanino, der eine große Anzahl von Rezepten zur Herstellung solcher sogenannten Leuchtsteine, die hauptsächlich durch Lenards grundlegende Arbeiten so große Bedeutung gewonnen haben, veröffentlicht hat, hat ohne Erfolg[1]) versucht, ein leuchtendes Magnesiumsulfid darzustellen. Er brachte dies mit der an sich erschwerten Bildung des Körpers in Zusammenhang.

Von den in der Literatur angegebenen Methoden zur Darstellung von Magnesiumsulfid führen offenbar nur die direkten Synthesen aus Magnesium und Schwefel zu einigermaßen hochprozentigen Produkten. Mourlot[2]) will zwar durch Reduktion von Magnesiumsulfat und -oxyd im Wasserstoff- und Schwefelwasserstoffstrom reines Sulfid erhalten haben, doch stehen seine Angaben mit Versuchen von Reichel[3]), der auf demselben Wege nur geringfügige Sulfidbildung beobachtet hatte, im Widerspruch.

Zur Nachprüfung wurden, den Mourlotschen Angaben entsprechend, ungefähr 2 g entwässertes Magnesiumsulfat, das sich in einem Porzellanrohr im Heraeus-Ofen befand, 1 Stde. bei 1200° in einem Strom von sorgfältig getrocknetem Schwefelwasserstoff gehalten. Von 450° an wurde Abscheidung von Wasser und Schwefel beobachtet. Der Rückstand im Schiffchen enthielt kein Sulfat mehr. Die Analyse ergab nur 8 % Schwefel gegen berechnete 56.86 % Schwefel für reines Magnesiumsulfid. Mehrfache Wiederholungen dieses Versuches führten auch unter geänderten Bedingungen nicht zu besseren Resultaten, die Anwendung von Wasserstoff verschlechterte die Ausbeute noch mehr. Somit stehen meine Versuche in bester Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Reichel.

Unter den in der Literatur angegebenen Synthesen schien das Reichelsche Verfahren[4]) die besten Aussichten zu haben. Danach wurden 2 g grobkörniges Magnesium in einem Porzellanschiffchen im Hartglasrohr im Verbrennungsofen unter Durchleiten von gut getrocknetem Wasserstoff zur Rotglut erhitzt und nunmehr mit dem Wasserstoff Schwefeldämpfe darübergeleitet. Unter häufig glänzender Lichterscheinung und prasselndem Geräusch fand die Vereinigung statt. Das rötlich-gelbe Reaktionsprodukt war teilweise geschmolzen und roch an der Luft stark nach Schwefelwasserstoff. Da bei der Reaktion starke Verkrustung eintrat, konnte es nie frei von metallischem Magnesium erhalten werden. Die Anwendung von Schwefelwasserstoff an Stelle von Schwefel, die Mourlot bevorzugt hatte, und vor-

[1]) J. pr. [2] **82**, 193 [1910]. [2]) C. r. **127**, 180 [1898].
[3]) J. pr. [2] **12**, 55 [1875]. [4]) l. c.

herige Mischung des Magnesiums mit Schwefel führte zu weniger guten Resultaten, da die Hauptmenge des Schwefels abdestillierte, bevor das Magnesium in Glut kam. Die analytischen Ergebnisse entsprachen denen von Reichel. Die Zusammensetzung der Produkte schwankte je nach den, nur schwer in vollkommen gleicher Weise reproduzierbaren Versuchsbedingungen, zwischen 30—50 % Schwefel (ber. 56.86 %). Die Magnesiumwerte fielen ensprechend zu hoch aus. Auch auf diesem Wege war also reines Magnesiumsulfid direkt nicht zu gewinnen. Aus den immerhin recht hochprozentigen Rohprodukten, die nur durch überschüssiges, nicht in Reaktion getretenes, metallisches Magnesium verunreinigt waren, gelang es auf zwei Wegen, das überschüssige Magnesium quantitativ zu entfernen und reines Produkt zu erhalten.

Der erste ergab sich aus der relativ leichten Sublimierbarkeit des Magnesiums im Hochvakuum. Zwischen 600° und 700° gelingt es einigermaßen schnell, ohne Veränderung des Magnesiumsulfids das überschüssige Metall im Vakuum der Gaede-Quersilberpumpe zu entfernen, wie aus folgenden Versuchsdaten hervorgeht. 0.5 g Rohsulfid wurden in einem mit dem Hochvakuum verbundenen Quarzröhrchen im Heraeus-Tiegelofen bei genauer Temperaturkontrolle 2 Stunden erhitzt. Bei 600° sublimierte das überschüssige Magnesium rasch als schwarzer, in dünnen Schichten brauner, fest an den Wandungen des Quarzrohres haftender Spiegel, ohne daß das Sulfid zersetzt wurde. Der Magnesiumgehalt des Präparates war von 52.2 % auf 43.0 % gesunken und war mit dem berechneten Wert von 43.14 % in Übereinstimmung. Die Tatsache aber, daß das Quarzrohr nach einigen Versuchen sich als etwas angegriffen erwies, und die immerhin umständliche Apparatur veranlaßte mich, noch einen andern Weg zur Reinigung des Rohproduktes aufzusuchen.

Da erwies sich die Übertragung einer in der organischen Praxis so erfolgreich angewandten Reaktion des Magnesiummetalles auch für meinen Zweck als überraschend brauchbar. Die völlige Unempfindlichkeit des schon in feuchter Luft äußerst unbeständigen Magnesiumsulfids gegen absoluten Äther erlaubte es, das überschüssige Magnesium dem Magnesiumsulfid quantitativ durch Behandlung mit Halogenalkyl in ätherischer Lösung zu entziehen. Nach einigen Vorversuchen, die mit Brombenzol ausgeführt wurden, bewährte sich folgendes Verfahren am besten und kam allein in Anwendung.

Bis zu 10 g des Rohsulfids wurden mit 100 ccm absolutem Äther (nach Gattermann gereinigt, frisch über Natrium destilliert), 10 g Jodäthyl und einem Körnchen Jod 3 Stunden am Rückflußkühler bei sorgsamstem Ausschluß von Feuchtigkeit gekocht, dann mit Äther

gewaschen, im Vakuumexsiccator auf dem Wasserbade getrocknet und so von den letzten Ätherresten befreit. Die Tabelle gibt einen Überblick über die Brauchbarkeit der Methode.

MgS (roh) % Mg	MgS (gereinigt) % Mg	Berechnet % Mg
52.15	42.64	43.14
45.30	43.34	43.14
—	42.91	43.14

Die Analysen wurden derart ausgeführt, daß die Substanz mit Salzsäure zersetzt wurde und der entwickelte Schwefelwasserstoff in einer Stockschen Vorlage, die mit ammoniakalischem Wasserstoffsuperoxyd beschickt war, absorbiert wurde. Die Schwefelsäure wurde in der üblichen Weise als Bariumsulfat, das Magnesium meist als Pyrophosphat nach B. Schmitz[1]) bestimmt. Bei der schon hervorgehobenen Feuchtigkeitsempfindlichkeit des Sulfids an der Luft ist im Verlauf der verschiedenen Operationen ein geringer Verlust an Schwefel unvermeidlich. Die Gesamtwerte einer Durchschnittsanalyse waren folgende: S = 55.60 %, ber. 56.86 %. Mg = 42.91 %, ber. 43.14 %.

Möglicherweise läßt sich die Methode auch auf andere Magnesiumverbindungen sinngemäß übertragen. Hierüber, sowie über aussichtsreiche Versuche mit Hilfe des elektrischen Lichtbogens zwischen Magnesiumelektroden zu reinem Sulfid zu gelangen, werde ich später berichten, da die gegenwärtigen Zeitumstände für Durchbildung von Apparaten wenig günstig sind.

Das erhaltene reine Magnesiumsulfid hatte rötlich-weiße Färbung und amorphe Beschaffenheit.

Alle reinen Präparate senden, wenige Sekunden dem Tages- oder Bogenlicht ausgesetzt, ein dem ausgeruhten Auge (eine Minute im Dunkelzimmer) deutlich sichtbares, mildes, weißliches Leuchten aus, das auffallend langsam abklingt. Die Intensität des Leuchtens erreicht auch nicht annähernd den Durchschnitt der bekannten Erdalkaliphosphore, die ja selbst im Schatten des unverdunkelten Zimmers noch zu beobachten sind. Ein starker Effekt konnte aber schon darum nicht erwartet werden, da die untersuchten Magnesiumsulfidproben keiner besonderen Präparation (Schmelzmittel, Schwermetallzusatz) unterworfen waren. Absolut reines Sulfid dürfte nach der Lenardschen Auffassung überhaupt nicht phosphorescieren, doch muß man sich hierbei erinnern, daß die leuchterregenden Zusätze in den definierten Phosphoren im Durchschnitt nur 0.0003 g auf 1 g Sulfid betragen. Natürlich habe ich mich durch dauernde sorgfältige spektralanalytische Kontrolle davon überzeugt, daß die untersuchten Präparate frei von Erdalkalimetallspuren waren. Auch konnte die

---

[1]) Treadwell, Lehrb. d. analyt. Ch., 4. Aufl. [1907]; II, S. 57, 260.

Phosphorescenz nicht etwa auf zurückgebliebene Spuren der organischen Extraktionsstoffe zurückgeführt werden; denn auch die der Vakuumsublimation unterworfenen Proben leuchteten. Von den Rohsulfiden zeigten nur einige Teile geringen Effekt, offenbar dem Magnesiumgehalt entsprechend. Der Eindruck war aber im allgemeinen wesentlich schwächer als bei den gereinigten Präparaten, offenbar auch, weil in letzteren die nicht leuchtenden, stark magnesiumhaltigen Beimengungen fehlten.

Für Magnesiumphosphore wird eine besondere Art der Präparation ausgearbeitet werden müssen, vielleicht so, daß die Zusätze von vornherein zugesetzt werden. Ich begnüge mich für heute mit der Feststellung, daß auch Magnesiumsulfid sich als phosphorescenzfähig erwies und werde die näheren Bedingungen nach der chemischen und auch physikalischen Seite hin eingehend untersuchen und darüber berichten. Erwähnen will ich noch, daß orientierende Versuche ergaben, daß Magnesiumsulfid auffallenderweise auf langwelliges Licht besser anspricht. Mit Radium- und Röntgenstrahlen, sowie im Licht der Ultraviolettfilter-Lampe konnte bisher keine Erregung festgestellt werden. Den direkten Kathodenstrahlen ausgesetzt, zeigt das Magnesiumsulfid lebhafte blaue und rote Fluorescenz und ein schwaches Nachleuchten.

Zusammenfassung.

1. Es werden die bekannten Methoden der Darstellung von Magnesiumsulfid experimentell nachgeprüft und weitergebildet.

2. Es wird gezeigt, daß das dem Magnesiumsulfid beigemengte überschüssige metallische Magnesium
   a) durch Erhitzen des Rohsulfides im Vakuum,
   b) durch Behandeln des Rohsulfides mit Halogenalkyl in ätherischer Lösung

quantitativ entfernt werden kann.

3. Auf die aussichtsreiche Möglichkeit, mit Hilfe des elektrischen Bogens reinstes Magnesiumsulfid herzustellen, wird hingewiesen.

4. Es wird die aufgefundene Phosphorescenzfähigkeit des Magnesiumsulfides vorläufig beschrieben.

Meinem Assistenten Hrn. cand. phil. Friedrich Richter schulde ich für seine geschickte und außerordentlich fleißige Hilfe aufrichtigen Dank.

Berichtigungen:

Jahrg. 48, Heft 10, S. 1041, 28 mm v. o. lies: Di-(*p*-aminophenyl-»imesatyl«) statt »isematyl«.

Jahrg. 49, Heft 8/9, S. 1149, 121 mm v. o. lies: Proteus »vulgaris« statt Proteus »vulguris«.

Jahrg. 49, Heft 8/9, S. 1182, 173 mm v. o. lies: $NH_2.OH, H_2SO_4$ »$+ 2NH_3$« statt . . . . »$+ NH_3$«.

Buchdruckerei A. W. Schade, Berlin N., Schulzendorferstraße 26.

Phot. R. Dührkoop, Berlin. Hel. u. impr. Meisenbach Riffarth & Co., Berlin.

Otto N. Witt

OTTO NIKOLAUS WITT.

1853—1915.

Der plötzliche und unerwartete Tod Otto N. Witts hat Deutschland seines bedeutendsten Technologen, die chemische Wissenschaft eines ihrer glänzendsten Vertreter beraubt. Die Deutsche Chemische Gesellschaft, der Witt seit mehr als 40 Jahren angehörte, verliert in ihm eines ihrer tüchtigsten und eifrigsten Mitglieder. Mit der Familie betrauern zahllose Freunde, Schüler und Fachgenossen das allzufrühe Hinscheiden des hervorragenden Gelehrten.

Der Vorstand der Deutschen Chemischen Gesellschaft hat mich aufgefordert, der Gesellschaft ein Lebensbild des Verblichenen vorzuführen, mit dem ich seit unserer gemeinsamen Studienzeit in enger, freundschaftlicher Beziehung gelebt habe. Wenngleich ich das Bewußtsein habe, einer derartigen Aufgabe kaum gewachsen zu sein, da mir literarische Begabung leider nicht beschieden ist, so habe ich das ehrenvolle Anerbieten doch bereitwillig angenommen und will mein möglichstes tun, um den Fachgenossen Witts Lebensgang und seine umfangreiche Tätigkeit, so getreu als ich imstande bin, zu schildern.

Otto Nikolaus Witt wurde am 31. März 1853 in St. Petersburg geboren. Über seinen Vater Johannes Niklas Witt enthält das Biographisch-Literarische Handwörterbuch von Poggendorff folgende Originalangaben: »Geboren am 12. Oktober 1808 in Heuwisch bei Heide, Holstein; gestorben am 2. Februar 1872 in Zürich. Sohn eines Bauern; Pharmazeut in Dithmarschen und Hamburg; studierte Chemie in Kiel und Kopenhagen. Lehrer an der Apothekerschule zu St. Petersburg; studierte wieder chemische Technologie zu Berlin, Wien, London und Paris; dann Professor der theoretischen und technischen Chemie, sowie Vorstand des Laboratoriums am technischen Staatsinstitut in St. Petersburg, zugleich Ministerialbeamter für chemische Aufträge; dann als technischer Gewerbetreibender mit Fabrikation von Rübenzucker, Spiritus usw. beschäftigt, endlich Ministerialbeamter für Zuckerbesteuerung. Seit 1864 in München lebend und seit 1866 Bürger in Zürich, ohne Amt, dem chemischen Gewerbefleiß obliegend«.

Daß ihm der Charakter eines »Staatsrates« verliehen worden war, gibt er nicht an; es geht dieses aber aus einem jetzt noch vorhandenen russischen Passe hervor. In diesem Passe wird er auch als »de Witt« bezeichnet. Ob seine Vorfahren, wie er glaubte, ursprünglich aus Holland stammten und mit der Familie des berühmten Großpensionärs Jan de Witt in Beziehung standen, ist nicht herauszufinden. Jedenfalls stimmt das Wittsche Familienwappen mit dem der holländischen de Witt vollkommen überein.

Über die wissenschaftlichen Arbeiten von Johannes Niklas Witt finden sich im »Poggendorff« folgende Angaben: »In russischer Sprache. Die Gewerbechemie, 2 Bände. Tafeln fol. St. Petersburg 1847—1848. Sammlung von 155 Tafeln in fol. und Beschreibung, zur angewandten organischen Chemie. — Ibid. 1849. — Handbuch zur Darstellung von Talg, Stearin usw. Ibid. 1850. — Handbuch zur Gewinnung des Zuckers. Ibid. 1852 und Ergänzung 1854. — Bier und seine Zubereitung Ibid. 1862. — Etwa 30 Abhandlungen chemisch-technischen Inhaltes in St. Petersburger Zeitschriften von 1849—1868. Ferner schrieb er in der Real-Enzyklopädie von Manz (Ed. 3) alle chemisch-technischen Artikel von Branntwein bis Glas, 1866—1869, sowie eine Broschüre über russische Weine.«

Wie hieraus ersichtlich, war J. N. Witt ein vielgereister und allseitig gebildeter Technologe. Die Tatsache, daß er Russisch vortrug und alle seine Werke in russischer Sprache veröffentlicht hat, zeigt, daß er eine große Befähigung für fremde Sprachen besessen haben muß.

Ottos Mutter, Elisabeth Zwerner, war am 26. Dezember 1813 in St. Petersburg geboren als Kind eines eingewanderten Deutschen und einer Moskowitin. Der Vater betrieb ein blühendes Handschuhmacher-Geschäft, welches ihm erlaubte, seinen Söhnen, die es alle zu angesehenen Stellungen gebracht haben, und seiner Tochter eine sehr sorgfältige Erziehung zu geben. Jedenfalls war Elisabeth Zwerner eine feine, hochgebildete Frau, die außer dem Russischen und Deutschen auch das Französische und Englische vollkommen beherrschte.

In erster Ehe hatte Elisabeth Zwerner einen Engländer namens Bidell geheiratet, der nach wenigen Jahren verstarb, ohne Nachkommenschaft zu hinterlassen. Nach dem Tode ihres Gatten übernahm sie eine Stellung als Lehrerin für deutsche und französische Sprache und Literatur an dem »Adelsstift« in St. Petersburg, einer unter dem Patronate der Kaiserin stehenden Erziehungsanstalt für junge Mädchen. Am 30. April 1850 heiratete sie den Professor Niklas Witt. Das älteste Kind, Jan, verstarb schon in jungen Jahren; das zweite war unser Otto, ein drittes, Anna, wurde 1856

geboren und vermählte sich im Jahre 1876 mit dem Züricher Seidenfabrikanten Reinhard Sommerhoff. Dieser Ehe entstammen drei Kinder. Der ältere Sohn, Dr. Erich Sommerhoff, hat sich durch interessante Arbeiten über die Theorie der Färberei, der Gerberei und der Seidenbeschwerung bekannt gemacht, der zweite Sohn, Kurt, lebt als Landwirt in der Argentinischen Republik, die Tochter, Nora, ist mit dem Chemiker Dr. Conwenz, Freiherr von Girsewald, Assistent und Privatdozent an der Technischen Hochschule zu Charlottenburg, verheiratet.

Otto Witt war, wie aus Obigem hervorgeht, zu drei Vierteln Germane, zu einem Viertel Russe. Diesem Einschlag slavischen Blutes dürften manche seiner Charaktereigenschaften, unter anderem sein hervorragendes Sprachtalent, das übrigens sein Vater schon besaß, ihren Ursprung verdanken.

Der junge Otto genoß seinen ersten Unterricht in Rußland, hauptsächlich zu Hause. Als die Familie 1864 sich in München niederließ, trat er dort in das Gymnasium ein, und auch in Zürich besuchte er dasselbe kurze Zeit. Hierauf siedelte er in die »Industrieschule« über, eine Anstalt, die den deutschen Oberrealschulen entspricht, und deren Abgangszeugnis zum Eintritt in das Züricher Polytechnikum berechtigt. Im Oktober 1871 ließ er sich in der chemischen Abteilung des Polytechnikums immatrikulieren, nachdem er das Schlußexamen der Industrieschule mit der höchsten Note »Sehr gut« bestanden hatte. Schon im Frühling 1871, während ich am Polytechnikum den mechanisch-technischen Kurs besuchte, war ich mit Otto Witt befreundet geworden und hatte alsbald in dem gastlichen Hause seiner Eltern liebevolle Aufnahme gefunden. Seither haben unsere Beziehungen ohne Unterbrechung weiter gedauert, um so mehr, als im Jahre 1881 Otto mit meiner Halbschwester Elisa Hüttlinger den Bund der Ehe schloß. Da mir die Mechanik nur unvollkommen zusagte, entschloß auch ich mich im Herbst 1871 in die chemische Abteilung überzutreten, so daß Otto und ich unsere chemischen Studien gemeinschaftlich begannen.

Das Eidgenössische Polytechnikum in Zürich war im Jahre 1855 gegründet worden. Es umfaßte sechs Abteilungen: Architektur, Ingenieurwesen, Maschinenlehre, Chemie, Land- und Forstwirtschaft und endlich eine »sechste Abteilung« für allgemeine Fächer, sowohl der Natur- wie der Geisteswissenschaften, ziemlich genau der philosophischen Fakultät einer Universität entsprechend[1]). Die Chemische

[1]) Johannes Scherr, Gottfried Kinkel, der Nationalökonom Böhmert, Rambert, um nur einige hervorragende Persönlichkeiten zu nennen, lehrten an demselben zu jener Zeit.

Abteilung hatte damals einen nur zweijährigen Kursus. Es mag dies sehr kurz erscheinen, aber man muß berücksichtigen, daß zum Eintritt in sie schon ganz erkleckliche Kenntnisse in der Chemie verlangt wurden, die man sich entweder auf den »Industrieabteilungen« der »Kantonschulen« oder in dem einjährigen »Vorkursus« des Polytechnikums aneignen konnte. Während die aus dem humanistischen Gymnasium hervorgegangenen Abiturienten, die noch keine Ahnung von Chemie haben, auf der Universität im ersten Semester meist nur Vorträge hören, fangen die Studierenden am Polytechnikum vom ersten Tage ab mit der Laboratoriumsarbeit an. Da der Besuch der Vorlesungen und des Laboratoriums obligatorisch war und der Fleiß der Studierenden durch häufige »Repetitorien« kontrolliert wurde, so konnte man sich in den zwei Jahren schon eine ganz ordentliche Summe von chemischem Wissen und Können aneignen. Seit einigen Jahren hat man das Polytechnikum in »Technische Hochschule« umgetauft; man hat die obligatorischen Repetitorien abgeschafft, weil sie, wie es scheint, unvereinbar sind mit der Würde eines akademischen Bürgers, dem vollständige Studienfreiheit, auch die Freiheit, faul zu sein, zugebilligt werden muß. Daß diese Veränderungen für die Anstalt und die Studierenden sich als segensreich erweisen werden, scheint vielen der ehemaligen Studierenden zweifelhaft. Jedenfalls haben wir uns seinerzeit, unter der etwas strengeren Zucht, durchaus nicht unglücklich gefühlt und haben, neben emsiger Arbeit, auch das Leben in dem schönen Zürich in vollen Zügen genießen können.

Die Vorlesungen, denen man beizuwohnen hatte, waren: Anorganische, organische und analytische Chemie, Physik, Mineralogie, Botanik, Zoologie, Geologie, Maschinenlehre einschließlich Maschinenzeichnen, Elemente der Spinnerei und Weberei, und endlich technische Chemie, umfassend anorganische Großindustrie, Metallurgie, Baumaterialien, Heizung und Beleuchtung, Gespinstfasern und deren Verarbeitung, natürliche und künstliche Farbstoffe, sowie deren Anwendung in Färberei und Zeugdruck, wie ersichtlich ein bedeutendes Pensum, das sich aber mit gutem Willen doch bewältigen ließ.

Im Laboratorium wurde im ersten Semester qualitative Analyse und Volumetrie getrieben. Wer sehr gut und schnell arbeitete, kam auch eventuell schon zur Gewichtsanalyse. Im zweiten Semester arbeitete man präparativ im »technischen Laboratorium« hauptsächlich anorganisch, im dritten in demselben Laboratorium, organisch. Daneben wurden auch technische Analysen ausgeführt. Im vierten Semester endlich wurde im analytischen Laboratorium Gewichtsanalyse getrieben und im technischen eine Reihe von Präparaten als »Diplomarbeit« ausgeführt. Im Jahre 1873 hatten wir folgende vier Fragen

zu bearbeiten: 1. Welches sind die besten Bedingungen zur Darstellung von Kaliumchlorat aus Kalk und Chlor unter Zusatz von Chlorkalium? (Dies war das damals allgemein angewandte Verfahren, denn das elektrische existierte noch nicht.) 2. Isolierung von Catechin und Catechugerbsäure aus dem Catechu und Untersuchung der Einwirkung des schmelzenden Kalis auf die letztere. (Aus dem Catechin waren auf diese Weise Protocatechusäure und Phloroglucin erhalten worden.) 3. Darstellung von Diazoamido- und Amidoazobenzol. 4. Darstellung von Safranin aus Echappées.

Wer sich nach dem absolvierten zweijährigen Kursus noch weiter ausbilden wollte, konnte dies am Polytechnikum als »Hospitant« tun und in den folgenden Semestern entweder rein wissenschaftlich oder technisch weiter arbeiten. Die Resultate der wissenschaftlichen Arbeiten konnten der Universität Zürich als Inauguraldissertationen, zur Erlangung des philosophischen Doktortitels, vorgelegt werden. Auch Studierende, die an anderen Instituten ihre Vorbildung genossen hatten, konnten am Polytechnikum als Hospitanten aufgenommen werden, um selbständig, bezw. unter Leitung der Professoren, Arbeiten auszuführen. Zu unserer Zeit gehörten zu dieser Kategorie Felix Herrmann, Emil Ador, Eugène Demole, Casimir Nienhaus, Joseph Tscherniae, Edmund ter Mer, Hermann Goldenberg, um nur die bekannteren zu nennen.

Die ersten Lehrer der Chemie am Polytechniknm waren Staedeler und A. P. Bolley, welche bis zum Jahre 1870 wirkten. Bolley starb im August 1870, und Staedeler gab aus Gesundheitsrücksichten seine Professur ab. Beide hatten den chemischen Unterricht auf eine sehr anerkennenswerte Höhe gebracht. Der kleine Leitfaden zur qualitativen Analyse von Staedeler war wohl mit der erste Vertreter dieser jetzt so zahlreich gewordenen Klasse von Hilfsbüchern. Bolley, in den verschiedenen Zweigen der chemischen Technologie gründlich bewandert, hatte sich mit besonderer Vorliebe dem Studium der Farbstoffe und der Färberei gewidmet. Er hatte auch ein Werk über dieses Thema begonnen, von dem er aber nur die erste Lieferung über Gespinstfasern und natürliche Farbstoffe beenden konnte.

Eine glänzende Periode für die chemisch-technische Abteilung begann mit dem Jahre 1870. Johannes Wislicenus, der bisher an der Universität Zürich gelehrt hatte, übernahm den theoretischen und Emile Kopp den technischen Unterricht. Wislicenus ging leider schon im Herbst 1872 nach Würzburg, aber sein jugendlicher, damals noch nicht 26 Jahre alter Nachfolger, Viktor Meyer, erwies sich seiner als in jeder Hinsicht ebenbürtig. Wie groß die Bedeutung dieser beiden Forscher war und wie anregend sie auf ihre Schüler

einwirkten, ist genugsam bekannt. Als Assistent im analytischen Laboratorium amtete Heinrich Brauner, später Professor in Lausanne, von dem man sofort an sauberes und pünktliches Arbeiten gewöhnt wurde.

Auch der hochbegabte, der Wissenschaft leider schon in jungen Jahren entrissene Wilhelm Weith, der an der Universität tätig war, hielt am Polytechnikum Vorträge über spezielle Kapitel der organischen Chemie, die stets mit besonderem Interesse verfolgt wurden.

In Emile Kopp endlich hatten wir andererseits den idealen Technologen. Kopp, dessen Lebenslauf von seinem Schüler Gnehm in diesen »Berichten« eingehend geschildert ist, hatte neben einer gründlichen wissenschaftlichen Bildung eine sehr weitgehende praktische Erfahrung in den verschiedensten Industrien und war nicht nur an einer ganzen Anzahl von Orten als Lehrer, sondern auch als Techniker tätig gewesen. Seit der Entdeckung der künstlichen Farbstoffe hatte er ihre Entwicklung stets mit Interesse verfolgt und über deren Fortschritte im »Moniteur scientifique du Dr. Quesneville« berichtet. Er hatte auch selbst manche wertvolle Beobachtung gemacht und außer den künstlichen auch die natürlichen Farbstoffe, besonders den Krapp, mit Vorliebe zu seinem Studium gewählt. Wir verdanken bekanntlich Kopp eine elegante Methode, um aus dem Krapp einerseits das »Purpurin«, andererseits das Alizarin zu isolieren. Das »Purpurin Kopp« wurde von seinem Freunde Schützenberger (gemeinschaftlich mit Schiffert) einer sehr exakten wissenschaftlichen Untersuchung unterzogen. Es zeigte sich, daß darin außer dem Purpurin, und zwar in der Hauptmenge, Pseudopurpurin (Purpurin-carbonsäure) und daneben auch noch Purpuroxanthin und Purpuroxanthin-carbonsäure enthalten sind. Den Krappforscher Kopp mußte also natürlich das 1868 von Graebe und Liebermann entdeckte künstliche Alizarin in hohem Maße interessieren, und die Synthesen wurden sofort von den Schülern im Laboratorium nachgearbeitet. Aber nicht nur mit den Farbstoffen, sondern auch mit allen anderen Gebieten der anorganischen und organischen Technologie war Kopp gründlich vertraut. Das merkte man an seinen Vorträgen, die sich weniger durch Formvollendung als durch Beherrschung des Themas auszeichneten und außerordentlich anregend wirkten. Kopp, ein geborener Elsässer, hatte zuerst in Frankreich und Lausanne französisch, dann in Turin italienisch vorgetragen und kam erst nach vollendetem fünfzigsten Jahre dazu, in deutscher Sprache zu dozieren. Sein Deutsch war fließend, aber, wie es bei den Elsässern häufig der Fall ist, hier und da mit französischen Ausdrücken durchsetzt.

Man merkte stets, daß Kopps Vorträge nicht auf Bücherweisheit, sondern auf Gesehenem und Erlebtem basierten. Immer wußte er auch hervorzuheben, was noch der Vervollständigung oder erneuter Bearbeitung benötigte, und vielfach gab er im Vortrage Anregungen zu neuen Untersuchungen und Verbesserungen.

Nicht minder schätzenswert als im Vortrage, war Kopps Unterricht im Laboratorium. Auch hier stand der reiche Schatz seiner Erfahrungen immer bereitwillig zur Verfügung seiner Schüler. Durch seine ausgedehnten Beziehungen zu den Fabrikantenkreisen der verschiedenen Länder wurde es Kopp leicht, seinen Schülern nach Beendigung des Lehrkurses passende Stellungen zu verschaffen, und er sparte keine Zeit und Mühe, um ihnen behilflich zu sein, den ersten und schwersten Schritt zum Eintritt in die Technik zu überwinden. War der Studierende einmal in der Industrie untergebracht, so war damit aber die Fürsorge des Lehrers noch nicht beendigt. Bei jeder Schwierigkeit, die dem Neuling entgegentrat, konnte er sich vertrauensvoll an seinen ehemaligen Lehrer wenden und war immer sicher, Rat und Auskunft zu erhalten. Daß unter diesen Umständen die Schüler von begeisterter Anhänglichkeit für ihren Lehrer beseelt waren, kann natürlich nicht wundernehmen. Leider war die Wirksamkeit Kopps am Züricher Polytechnikum nur eine kurze. Im November 1875, nach noch nicht fünfjähriger Tätigkeit, wurde er im achtundfünfzigsten Jahre durch einen Schlaganfall plötzlich hinweggerafft.

Unter den Schülern Kopps, in denen unter dem Einfluß ihres Lehrers der Geschmack an der Farbenchemie erweckt wurde und die sich später in der Industrie oder im Lehrfach erfolgreich betätigt haben, mögen die folgenden erwähnt werden:

Alfred Kern. War zuerst Chemiker bei Oehler in Offenbach, dann bei Bindschedler und Busch in Basel, gründete endlich mit Ed. Sandoz zusammen die Firma Kern & Sandoz in Basel, die jetzt unter dem Namen »Chemische Fabrik vormals Sandoz & Cie.« eine angesehene Stellung in der Farbenindustrie einnimmt. Führte das Michlersche Keton und das Hydrol in die Technik ein und erfand, gemeinschaftlich mit Caro, das Krystallviolett, das Victoriablau und das Auramin.

Jacob Koch. Zuerst ebenfalls bei Oehler tätig, dann bei Gessert in Elberfeld, hierauf lange Jahre Leiter der französischen Filiale der Höchster Farbwerke in Creil. War anscheinend der erste, der bei der Alizarinschmelze die Ausbeute durch Zusatz von Oxydationsmitteln bedeutend erhöhte.

Gustav Auerbach. Verfaßte, auf Kopps Veranlassung, das seinerzeit viel gelesene Werk »Das Anthracen und seine Derivate«,

das eines der ersten war in der Reihe der chemischen Monographien, die sich seither als so nützlich erwiesen haben. War zuerst bei Gessert und hierauf lange Zeit in England als Direktor einer Alizarinfabrik tätig.

Frédéric Reverdin. Von 1872—1887 in der Fabrik Monnet in La Plaine bei Genf beschäftigt, widmet sich seither in Genf wissenschaftlichen und chemisch-technischen Arbeiten. Führte zusammen mit Monnet, bei der Darstellung des Methylgrüns aus Violett, das Chlormethyl in die Technik ein, an Stelle des sehr gefährlichen Methylnitrats; Entdecker des Chrysolins, eines immer noch verwendeten Fluoresceinderivats. Gab mit Noelting eine Monographie der Naphthalinderivate heraus, die drei Auflagen erlebte, und veröffentlichte eine große Reihe von Untersuchungen auf dem Gebiete der aromatischen Verbindungen.

Carl Meyer. Lange Jahre bei Durand & Huguenin in Basel tätig. Machte sich, gemeinschaftlich mit Durand, um die Einführung der Phthaleinfarbstoffe in die Technik verdient. Die Firma Durand & Huguenin war die erste, die Gallein und Coerulein im Großen darstellte.

Robert Gnehm. Untersuchte mit Kopp die Nitroderivate des Diphenylamins, wobei das interessante, aber wegen seiner giftigen Eigenschaften aus der Industrie wieder verschwundene Hexanitrotriphenylamin zu Tage kam. War bei Oehler, Bindschedler und Busch, sowie bei Sandoz in der Farbentechnik tätig. Wurde dann als Professor der organisch-chemischen Technologie an das Züricher Polytechnikum berufen und ist jetzt Präsident des Eidgenössischen Schulrats. Veröffentlichte zahlreiche Arbeiten über Farbstoffe und Färberei.

Henri Schmid. Bekannter Colorist. War zuerst Assistent und Lehrer an der Chemieschule in Mülhausen, dann Chemiker in Kattundruckereien und Färbereien in Rouen, Bamberg, Moskau und Italien, und arbeitete in den letzten Jahren im Laboratorium der Chemieschule in Mülhausen, wo er seinen Freund Noelting bei der Leitung der coloristischen Arbeiten unterstützte. Veröffentlichte seine Untersuchungen in den Bulletins der Sociétés Industrielles von Rouen und Mülhausen und auch in der Chemiker-Zeitung und in Lehnes Färber-Zeitung.

Antonio Sansone. Ebenfalls bekannter Colorist. Lehrer an verschiedenen Färberschulen und Verfasser von Werken über Färberei und Zeugdruck.

Adolphe und Edouard Kopp. Beide Neffen des Meisters. Der erstere war Chemiker bei Vedlès in Paris, dann in Höchst, und zog sich hierauf nach Straßburg zurück; der letztere widmete sich

der Kattundruckerei in Rouen und Lörrach und steht jetzt wieder einer großen Firma in Rouen vor.

Emilio Noelting. Zuerst Chemiker in einer Seidenfärberei in Lyon, sodann bei P. Monnet & Cie. in La Plaine bei Genf. Seit 1880 Direktor der Chemieschule in Mülhausen, die unter seiner Leitung zu hoher Blüte gelangte (im Anfang 28, in den letzten Jahren 75—80 Studierende). Mußte im Frühling 1915, als einer neutralen Nation angehöriger Ausländer, auf Anordnung der Militärbehörden Mülhausen verlassen und arbeitet jetzt in Genf.

Von allen ist es aber zweifellos Witt, der durch seine wissenschaftlichen und technischen Leistungen seinem Lehrer am meisten Ehre gemacht hat.

Wie schon erwähnt, wurde die Farbenchemie sowohl im Vortrage wie im Laboratorium in eingehender Weise berücksichtigt. Wir alle hatten im Laboratorium die sämtlichen damals bekannten künstlichen Farbstoffe — es waren ja noch nicht gerade viele — dargestellt oder von Kameraden darstellen sehen und beherrschten die einschlägige Literatur mehr oder weniger vollständig. Als Witt nun im Herbst 1875 in die Farbenfabrik von Williams, Thomas & Dower in Brentford eintrat, kam er nicht in eine Terra incognita, sondern besaß bereits gründliche Kenntnisse auf dem Gebiete, dessen weitere Bearbeitung ihm übertragen war. So ist es auch erklärlich, daß er schon wenige Monate später seine beiden bahnbrechenden Leistungen hervorbringen konnte: die theoretische Abhandlung über Zusammenhang von Farbe und chemischer Konstitution und die Entdeckung des Chrysoidins.

Doch greifen wir nicht vor, sondern kehren zu Otto Witts Studiengang zurück. Auf der Industrieschule vorzüglich vorbereitet und auch in der Laboratoriumsarbeit schon recht bewandert, machte er selbstverständlich sehr schnelle Fortschritte und war uns allen stets voraus. Daß der Vater die Leistungen seines Sohnes mit hoher Befriedigung verfolgte und ihm mit seiner Erfahrung in jeder Beziehung zur Seite stand, ist selbstverständlich. Leider sollte er die späteren Erfolge des Sohnes nicht mehr erleben, denn am 2. Februar 1872 fiel er, im 64. Jahre, einem Herzschlage zum Opfer.

Anfang der siebziger Jahre war ein großer Bedarf an Chemikern und Ingenieuren, und vielfach hatte man schon Stellung in Aussicht, noch ehe man am Ende seiner Studien angelangt war. So ging es auch mit Witt. Im Laufe des vierten Semesters wurde ihm schon eine Stelle in der Eisenhütte Vulkan bei Duisburg angeboten. Obgleich er von vornherein nicht die Absicht hatte, sich der Metallurgie zu widmen, nahm er sie an in der Ansicht, daß es gut sei, sich auf den verschiedensten Gebieten der Technik zu orientieren.

Ehe er aber nach Duisburg übersiedelte, stattete er der Wiener Weltausstellung einen längeren Besuch ab, um seine allgemeine chemische Bildung zu vervollständigen.

Allen denjenigen, die diese Ausstellung eingehender studiert haben, bleibt jetzt noch der großartige Eindruck unvergeßlich, den die damals im Aufblühen begriffene chemische Industrie auf sie gemacht hat. Durch die vorzüglichen Vorträge unseres Lehrers Emile Kopp waren wir in Zürich in alle Zweige der chemischen Technologie eingeführt worden und konnten demnach die Ausstellung mit Verständnis genießen. Seit Ende der fünfziger Jahre waren die künstlichen Farbstoffe, die »Anilinfarben« (Mauvein, Fuchsin, Blau, Violett, Grün) in Aufschwung gekommen, und 1869 hatte sich ihnen das künstliche Alizarin zugesellt, das 1873 schon in großem Maßstabe dargestellt wurde. Gleichzeitig war die Solvay-Soda eben auf dem Markt erschienen und erregte großes Aufsehen, wenngleich man damals noch nicht voraussah, daß sie vor Ende des Jahrhunderts die Leblanc-Soda sozusagen vollständig verdrängen würde. Die Industrie der organischen Laboratoriumspräparate war ebenfalls gerade von Kahlbaum geschaffen worden. Welche Dienste sie der wissenschaftlichen chemischen Forschung und folglich auch der Technik seither geleistet hat, ist jedem Chemiker genügend bekannt. Noch eine Fülle weiterer interessanter Neuheiten war zu bewundern. Auf Witt hat die Wiener Ausstellung jedenfalls auch einen nachhaltigen Einfluß gehabt und in ihm das Interesse für das ganze Gebiet der chemischen Technik gefördert.

Neben der analytischen Tätigkeit hatte Witt in Duisburg die praktische Eisengewinnung aus eigner Anschauung kennen gelernt; aber so anregend alles dies auch war, so konnte ihm, der von Zürich her mit besonderer Liebe der organischen Chemie zugewandt war, die Stellung als Hüttentechniker auf die Dauer nicht behagen. Als sich ihm im Anfang des Jahres 1874 eine Stelle in der Kattundruckerei von Gabriel Schießer in Hardt bei Zürich bot, nahm er sie mit Vergnügen an und hatte nun Gelegenheit, sich mit der Anwendung der künstlichen und der damals noch viel gebrauchten natürlichen Farbstoffe vertraut zu machen.

In der Schießerschen Fabrik verblieb er ebenfalls nicht lange Zeit. Sie war ziemlich klein, übte nur Hand- und Perrotinendruck und besaß keine Druckwalzenmaschinen oder »Rouleaux«, wie man sie gewöhnlich auch im Deutschen nennt. Der Hauptartikel war der Ätzdruck auf Türkischrot nach dem Chlorkalk-Verfahren, welches im Jahre 1811 von Daniel Koechlin-Schouch in Mülhausen erfunden worden war und sich über die ganze Welt verbreitet hatte. Jetzt ist

es freilich wieder durch andere, bessere Methoden vollständig verdrängt. Auch Anilinschwarz wurde gedruckt, und mit dem vor nicht langer Zeit im Handel erschienenen Safranin wurden Türkischrot-Nachahmungen verfertigt. Ein Neffe des Besitzers, Armand Müller, ein geistreicher und geschickter Autodidakt, der in der Fabrik tätig war, beschäftigte sich dort damit, das langwierige Türkischrot-Verfahren zu vereinfachen, und gehörte auch zu den zahlreichen Coloristen, die nicht ohne Erfolg versuchten, Türkischrotöle darzustellen. Nach etwa sechs Monaten hatte Witt alles, was dort zu lernen war, gelernt, und, von dem Wunsche beseelt, seine wissenschaftliche Ausbildung zu vervollständigen, ging er wieder an das Polytechnikum zurück, um eine Doktorarbeit auszuführen.

Während seiner Studien und auch während seiner technischen Tätigkeit hatte Witt in seiner freien Zeit stets wissenschaftlich gearbeitet. Schon am Polytechnikum, im dritten Semester, hatte er die Darstellung der Naphthonitrile mit Ferricyankalium statt Cyankalium ausgearbeitet. In Oberlahnstein hatte er eine kleine Arbeit über Sebacinsäure ausgeführt, bei Schießer endlich hatte er begonnen, sich mit dem damals fast noch nicht bekannten Metadichlorbenzol zu beschäftigen. Ein eingehendes Studium dieses Körpers lieferte ihm den größeren Teil seiner Doktordissertation, die durch Darstellung und Untersuchung des Diphenylnitrosamins, des ersten rein aromatischen Nitrosamins, vervollständigt wurde.

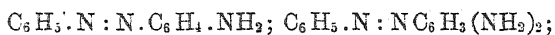
Am 13. Juli 1875 fand seine Promotion statt.

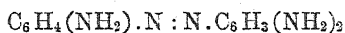
Neben seiner Dissertationsarbeit hatte Witt, auf Kopps Anregung, das Studium der von Croissant und Bretonnière aus Sägespänen und ähnlichen cellulosehaltigen Rohmaterialien, durch Einwirkung von Schwefelnatrium erhaltenen Farbstoffe, der Cachou de Laval, in Angriff genommen. Mit richtigem Blicke bezeichnete er sie als Mercaptansäuren und wies auf die Bedeutung hin, die diese Klasse von Farbstoffen erhalten könnte. Durch die bald darauf entdeckten Azofarbstoffe gerieten sie aber in Vergessenheit. Erst 1897 wurde die Schwefelalkalischmelze von einem andern Franzosen, Vidal, wieder aufgenommen und mittels derselben ein schöner schwarzer Farbstoff erhalten, der großes Aufsehen erregte.

Von der deutschen Farbentechnik wurde dann die Reaktion in der eingehendsten Weise durchgearbeitet, und heutzutage mag die Zahl der auf »Schwefelfarbstoffe« erteilten Patente wohl tausend übersteigen. Witt selbst hat sich in späteren Jahren mit den Schwefelfarbstoffen experimentell nicht weiter beschäftigt.

Kurz nach seiner Promotion ging Witt nach England und fand dort alsbald eine Anstellung als Chemiker in der kleinen Anilin-

farbenfabrik von Williams, Thomas und Dower in Brentford bei London. Greville Williams, der Entdecker des Chinolinblaus und Autor verschiedener wissenschaftlicher Arbeiten, war ein tüchtiger Chemiker, ebenso Edward Thomas, Sohn eines Franzosen, der in Paris bei Pelouze Chemie studiert hatte; Dower besorgte die kaufmännische Leitung. Die Fabrik, die von Thomas unter Mitwirkung von Girard und de Laire eingerichtet worden war, stellte das Fuchsin und seine Nebenprodukte, Rosanilinblau, Hofmanns Violett, Manchesterbraun und Indulin dar. Witt, der speziell beauftragt war, wissenschaftlich zu arbeiten und Neues hervorzubringen, kam sehr bald auf die Idee, daß zwischen dem Monoamido-azobenzol, dem technisch unbrauchbaren Anilingelb, und dem Triamido-azobenzol, dem Manchesterbraun oder Bismarck-Braun, ein Diamido-azobenzol von mittlerer Nuance, also ein Orange, liegen müsse, und stellte es im Januar 1876 durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Metaphenylendiamin dar:

$$C_6H_5.N:N.C_6H_4.NH_2;\quad C_6H_5.N:NC_6H_3(NH_2)_2;$$

Amidoazobenzol Chrysoidin

$$C_6H_4(NH_2).N:N.C_6H_3(NH_2)_2$$

Manchesterbraun.

Da der Farbstoff, der den Namen Chrysoidin erhielt, sich als technisch wertvoll erwies, wurde er, nachdem seine Darstellungsweise durchgearbeitet worden war, im Frühjahr 1876 in den Handel gebracht und mit Beifall von den Färbern und Druckern aufgenommen. Bislang hatte man nur einen einzigen gelben basischen Farbstoff, das Phosphin, das sehr teuer oder, wenn nur ungenügend gereinigt, von trüber Nuance war. Das Chrysoidin war gleichzeitig mit Witt bezw. sogar kurze Zeit vor ihm (Dezember 1875) von Caro in der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik durch Einwirkung von Phenylendiamin auf Diazoamidobenzol erhalten worden; aber die deutsche Fabrik, die die Bedeutung des Farbstoffs anscheinend nicht erkannt hatte, brachte es erst in den Handel, nachdem es von England aus zuerst auf den Markt gekommen war. Die Darstellung des Chrysoidins war weder in England noch auf dem Kontinent unter Patentschutz gestellt worden. Man hatte gehofft, daß das Darstellungsverfahren lange Geheimnis bleiben könnte. Dies traf aber leider nicht zu. Schon Anfang 1877 veröffentlichte A. W. Hofmann die Analyse des Chrysoidins, schloß daraus auf seine Konstitution und gab die Methode zu seiner Darstellung an. Das Chrysoidin war dadurch Gemeingut geworden, und gleichzeitig wurde die Aufmerksamkeit der Farbenchemiker auf die Grießschen Reaktionen gelenkt.

Witt war seinerseits auch bei dem Chrysoidin nicht stehen geblieben. Es war ein guter Farbstoff für Seide und Baumwolle, aber für Wolle, die auf saurem Bade gefärbt wird, weniger geeignet. Er ließ es sich also angelegen sein, auch saure Azofarbstoffe, sulfonierte Verbindungen, darzustellen, speziell die Sulfosäure des Dimethylamidoazobenzols und des Phenylamidoazobenzols, gelbe und orangegelbe Farbstoffe, die er Tropaeoline nannte.

Kurz nach dem Chrysoidin und ungefähr gleichzeitig mit den soeben erwähnten Tropaeolinen, waren von Poirrier in Paris orangene Farbstoffe in den Handel gebracht worden, die auf saurem Bade färbten, sich vorzüglich sowohl für Seide als auch für Wolle eigneten und sofort einen großen Erfolg erzielten. Auch die Zusammensetzung und Konstitution dieser Farbstoffe wurde alsbald von Hofmann[1]) erkannt und veröffentlicht (Mitte 1877), und nun, wo auf die Bedeutung der Naphthalinderivate aufmerksam gemacht worden war, wurde von allen Seiten die Grießsche Reaktion in intensivster Weise bearbeitet. Es kann nicht wundernehmen, daß die großen, mit allen Hilfsmitteln ausgestatteten und von zahlreichem Personal unterstützten Fabriken eine reichere Ernte einheimsen konnten, als das kleine englische Haus, und so kam es, daß Witt aus seinen Erfindungen nur einen geringen materiellen Nutzen ziehen konnte.

Geschichtliche Studien über die Erfindung der Azofarbstoffe sind schon verschiedentlich veröffentlicht worden, und die Ansichten darüber, wem das Verdienst derselben zuzuschreiben sei, gehen auseinander. Jedem, der sich für die Chemie der Farbstoffe interessiert, kann nicht eindringlich genug empfohlen werden, folgenden vier Abhandlungen seine Aufmerksamkeit zuzuwenden: Nekrolog auf Peter Grieß von A. W. Hofmann, Emil Fischer und Heinrich Caro[2]); Heinrich Caro, Über die Entwicklung der Teerfarbenindustrie, Vortrag gehalten vor der Deutschen Chemischen Gesellschaft in Berlin am 22. Juni 1891[3]); Nekrolog auf Heinrich Caro von August Bernthsen[4]); Le chimiste Z. Roussin von A. Balland und D. Luizet[5]).

Interessant ist es zu sehen, wie auf ganz verschiedenen Wegen die verschiedenen Erfinder zu den Azofarben gekommen sind, und deshalb glaube ich, auf diesen Gegenstand nochmals zurückkommen zu dürfen. Jeder dieser Koryphäen gebührt Hochachtung und Bewunderung, und die Anerkennung, die dem Verdienste des einen gezollt wird, vermindert nicht diejenige, die man dem andern schuldet. Grieß ist zweifellos derjenige, der die Azofarbstoffe zuerst in Händen gehabt hat, aber er erkannte nicht sofort ihren prak-

---

[1]) B. **10**, 213, 1378 [1877].

[2]) B. **24** Ref., 1007 [1891].

[3]) B. **25** Ref., 955—1105 [1892]. Beide auch separat erschienen bei Friedländer & Sohn, Berlin 1893.

[4]) B. **45**, 1987—2042 [1912].

[5]) Paris 1908. Librairie J. B. Baillère et Fils.

tischen Wert, da er, in seiner Stellung als Chemiker einer Bierbrauerei (Allsopp in Burton-on-Trent), der Färberei fernstand und die Studien über Diazoverbindungen nur in seiner freien Zeit, zur Erholung von seinen Berufsarbeiten, betrieb. Er arbeitete ausschließlich aus theoretischem Interesse, ohne zunächst an eine praktische Anwendung zu denken. Caro, der seit Jahren in der Farbentechnik tätig war, der die Grießschen Arbeiten von jeher verfolgt hatte und der gemeinschaftlich mit Grieß das Manchesterbraun als Triamidoazobenzol charakterisiert hatte, war durch Einwirkung von Phenylendiamin auf Diazoamidotoluol schon im Dezember 1875 in den Besitz des Chrysoidins bezw. eines Homologen desselben gelangt, aber er scheint dieser Beobachtung keine weitere Bedeutung beigemessen zu haben, wahrscheinlich weil er andere Arbeiten im Gange hatte. Erst als das Wittsche Chrysoidin im Handel erschien, nahm er seine Versuche wieder auf und fand auch seinerseits die praktische Methode der Darstellung aus Diazobenzol und Diamin. Dieselbe, von Hofmann ebenfalls aufgefunden, wurde durch dessen Publikation dann Anfang 1877 allgemein bekannt gemacht, zur sehr geringen Freude von Witt und Caro. Witt war, auf rein theoretischen Spekulationen fußend, zur Entdeckung des Chrysoidins gelangt, und als seine Färbeversuche ihm den großen praktischen Wert des Produktes zeigten, bemühte er sich, alsbald auch andere Amido- und Oxy-azoverbindungen darzustellen. Bald wurde ihm klar, daß für die Färberei der Wolle und Seide die sulfonierten Derivate am besten geeignet sind, und so entstanden die »Tropaeoline«, von denen das Tropaeolin 00, das Einwirkungsprodukt von diazotierter Sulfanilsäure auf Diphenylamin, auch heute noch in bedeutenden Mengen technisch verwendet wird.

Später hat er sich dann noch durch die Einführung der α-Naphthol-α-sulfosäure (Neville-Winther-Säure) als Azokomponente ein großes Verdienst erworben. Seine Arbeiten über die Azofarbstoffe des 1.2-Dioxynaphthalins, wenn auch ohne direkte praktische Nutzanwendung, waren die Vorläufer der seither so wichtig gewordenen Chromotrope aus der Disulfosäure des 1.8-Dioxynaphthalins. Doch hierauf werden wir später wieder zurückkommen.

Da die Roussinschen Arbeiten außerhalb Frankreichs wenig bekannt sind, sei es mir gestattet, sie bei dieser Gelegenheit etwas ausführlicher zu erörtern.

Auf ganz anderen Wegen als Grieß, Caro und Witt war Roussin[1]) zur Entdeckung der Azofarbstoffe gelangt. Schon im Anfang der sechziger Jahre war es sein Bestreben gewesen, das bislang wertlose Naphthalin, das

[1]) François Zacharie Roussin wurde am 6. September 1827 in Les Grands Moulins, Gemeinde Vieux-Vy, Département Ille-et-Vilaine, geboren. Nach Beendigung seiner Gymnasialstudien machte er zunächst 1846—1848 eine Apothekerlehrzeit in Rennes durch, wurde dann »Interne de Pharmacie« in Paris 1849—1852, und bestand 1853 das Examen als Militärapotheker an der Schule des Val de Grâce in Paris. Von 1853—1858 war er in Algerien tätig, und 1858 wurde er zum Professor der Pharmazie und Toxikologie am Val de Grâce ernannt. 1873 kam er als Chefapotheker in das Spital von

sich ja bekanntlich in größerer Menge im Teer vorfindet, als Benzol und Toluol für die Farbentechnik nutzbar zu machen. Im Jahre 1861 arbeitete er ein verbessertes Verfahren zur Darstellung von Mono- und Dinitronaphthalin aus und stellte durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure aus dem ersteren das Naphthylamin dar. Aus dem Dinitronaphthalin erhielt er durch Behandeln mit Zinnchlorür und Alkali, Schwefelnatrium und mit Cyankalium violettblaue Farbstoffe, die aber alle keinen praktischen Wert hatten. Zu jener Zeit glaubte man, daß das Alizarin ein Naphthalin-Derivat von der Formel $C_{10}H_6O_3$ sei. Es schien demnach nicht unwahrscheinlich — nach den damaligen noch nicht geklärten Ideen über chemische Struktur —, daß man es aus dem Dinitronaphthalin $C_{10}H_6O_4N_2$ durch Abspalten von O und N_2 bezw. N_2O erhalten könne, und dies ist zweifellos der Grund gewesen, weshalb Roussin es mit den verschiedensten reduzierenden Substanzen behandelte. Die soeben erwähnten Reagenzien lieferten nichts Brauchbares; glücklicher war Roussin dagegen, indem er Dinitronaphthalin, in Lösung in konzentrierter Schwefelsäure, bei einer Temperatur von 200° mit Zinkgranalien versetzte. Er erhielt einen sehr schön krystallierten roten Körper, den er zuerst für Alizarin hielt, dessen Verschiedenheit vom Krappfarbstoff er jedoch sehr bald erkannte. Das so gewonnene Naphthazarin, das Liebermann später als ein Dioxynaphthochinon charakterisierte, fand in seinem Entdeckungsjahre 1861 keine Verwendung. Sein Studium wurde erst 1887 von Bohn in der Badischen Anilin- und Sodafabrik wieder aufgenommen und seine Darstellungsweise verbessert (D. R.-P. 41518). Besonders wichtig war auch die von Bohn gefundene Bisulfitverbindung, welche sich besonders für den Kattundruck eignet. Unter dem Namen Alizarinschwarz hat jetzt das Naphthazarin eine sehr ausgedehnte Verwendung in der Färberei der Wolle, der Baumwolle und im Zeugdruck.

Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Naphthylamin erhielt Roussin eine Substanz, die er »Nitrosonaphthyline« nannte und die mit dem früher von Perkin und Church dargestellten Amidoazonaphthalin identisch ist.

Endlich gewann er auch einen violettroten Farbstoff durch Erhitzen von salzsaurem Naphthylamin mit Zinnchlorür und Zinnchlorid auf 230—250°. Der Mißerfolg, der allen diesen Versuchen beschieden war, einerseits, die Überhäufung mit Berufsarbeiten, besonders gerichtlichen Untersuchungen, andererseits, hat Roussin dann längere Zeit vom Studium der Naphthalinderivate abgezogen. Erst im Jahre 1875, als er als Oberapotheker im Hospital

---

Lyon, 1875 in der gleichen Eigenschaft an das Spital »du Gros Caillou« in Paris. 1879 nahm er seinen Abschied und arbeitete in seinem Privatlaboratorium bis zu seinem Tode weiter. Er starb am 8. April 1894 in seinem Laboratorium infolge einer Vergiftung durch Leuchtgas. Außer den im Texte vorher besprochenen Arbeiten über Naphthalinderivate und Azofarbstoffe verdanken wir Roussin eine große Anzahl chemischer, pharmazeutischer und toxikologischer Arbeiten, die in der schon erwähnten Biographie ausführlich beschrieben sind.

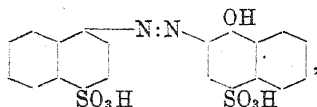
du Gros-Caillou in Paris angestellt worden war, kam er wieder auf die Lieblingsidee seiner Jugend, die praktische Verwendung des Naphthalins, zurück. Von anderer Seite hatte man inzwischen ebenfalls dieses Problem angegriffen, aber durchschlagende Erfolge waren auch nicht gezeitigt worden. Das Naphthylamin wurde in beschränkten Mengen im Zeugdruck nach den für Anilinschwarz gebräuchlichen Verfahren zur Herstellung violettbrauner Töne verwendet. Von Naphthalinfarbstoffen waren nur im Handel das Magdalarot und das Dinitronaphthol. Die Naphthole waren aus den Naphthalinsulfosäuren nach den Verfahren von Wurtz, Kekulé und Dusart von Wichelhaus technisch erhalten worden, aber nur das α-Naphthol fand in geringen Mengen zur Herstellung des Dinitronaphthols (Martiusgelb) Verwendung. Endlich war durch die Entdeckung des Eosins Bedarf für Phthalsäure entstanden, die durch Oxydation des Naphthalins bereitet wird.

Die von Roussin seit dem Jahre 1875 ausgeführten Untersuchungen sind in einer Anzahl versiegelter Schreiben (Plis cachetés) bei der Académie des Sciences in Paris hinterlegt worden. Sie wurden erst am 4. Februar 1907 eröffnet. Allgemein zugänglich sind sie dann durch das oben erwähnte Buch »Le chimiste Z. Roussin« geworden, in welchem sie wortgetreu abgedruckt sind. Als Caro seine »Entwicklung der Teerfarben-Industrie« schrieb, waren ihm diese Dokumente natürlich unbekannt.

Roussin nahm zunächst das Studium der Einwirkung der salpetrigen Säure auf das Naphthylamin wieder auf. Da hierbei, wie überhaupt meist aus dem Naphthylamin unlösliche und demnach für die Färberei unbrauchbare Produkte entstanden, so hatte er die glückliche Idee, das Naphthylamin durch Erhitzen mit Schwefelsäure in eine Sulfosäure zu verwandeln. In seinem ersten Pli cacheté vom 6. Juni 1875 beschreibt er die durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Naphthionsäure erhaltene Diazoverbindung, die er »matière azodérivée« nennt und ihre Überführung in einen roten Farbstoff durch Kochen mit Wasser unter zeitweiligem Zusatz von Soda.

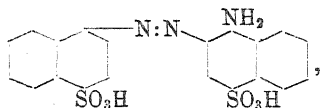
Dieser Farbstoff ist nichts anderes als das disulfonierte Naphthalin-azo-α-naphthol, gebildet durch Einwirkung von Diazonaphthionsäure auf die daraus durch Kochen mit Wasser erhaltene α-Naphthol-α-sulfonsäure:

—N:N— OH

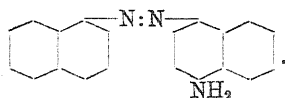
SO_3H SO_3H ,

ein Farbstoff, der auch jetzt noch unter dem Namen Azorubin, Nacarat usw. in den Handel kommt, aber nicht nach dem Roussinschen Verfahren, sondern aus Diazonaphthionsäure und fertig gebildeter α-Naphthol-α-sulfosäure nach dem von Witt patentierten Verfahren dargestellt wird (vergl. Schultz, Farbstofftabellen, 5. Aufl., 1914, Nr. 163, S. 60). Wie ersichtlich, hat also Roussin schon im Juni 1875 den ersten roten Azofarbstoff in den Händen gehabt, während das Echtrot-Patent der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik D. R.-P. 5411 erst vom 12. März 1878 datiert ist. Merkwürdigerweise wurde aber der Roussinsche Farbstoff von Poirrier damals nicht in den Handel gebracht.

In einem zweiten Pli vom 28. Juni 1875 beschreibt Roussin einen orangeroten Farbstoff, der durch Einwirkung von Diazonaphthionsäure auf Naphthionsäure erhalten wird. Es ist dies ein disulfoniertes Amidoazonaphthalin α-β von der Formel:

N:N NH_2

SO_3H SO_3H ,

isomer mit demjenigen, das durch Sulfonierung des von Perkin und Church, sowie von Roussin erhaltenen Amidoazonaphthalins α-α erhalten wird:

N:N

NH_2 .

Dieser Farbstoff ist versuchsweise unter dem Namen Rouge Amélie in den Handel gebracht worden, fand aber wegen ungenügender Lichtechtheit keinen Anklang. In einem dritten Pli vom 26. Juli 1875 wird die Reinigung des in dem ersten beschriebenen Farbstoffes durch das Bariumsalz mitgeteilt.

In einem vierten Pli vom 15. November 1875 wird angegeben, daß die Diazoverbindung der Naphthionsäure mit »verschiedenen Substanzen« Farbstoffe liefere, z. B. mit Phenol, Naphthylamin, Anilin und α- und β-Toluidin (*para* und *ortho*), weiter daß sie beim Erwärmen mit Salpetersäure in Dinitronaphthol übergehe.

Ein fünfter Pli vom 27. März 1876 ist eine Erweiterung des vierten, in welchem zunächst die in den früheren Plis erhaltenen Farbstoffe nochmals rekapituliert werden. Dann heißt es weiter: »Das Azoderivat (azodérivé, so nennt Roussin die Diazonaphthionsäure) zeigt eine spezifische Einwirkung auf alle Phenole in alkalischer Lösung. Die Reaktion findet in der Kälte und ohne Gasentwicklung statt. Die Flüssigkeiten bleiben klar und sind stark gefärbt. Die gelben und roten, so erhaltenen Farbstoffe werden gereinigt durch Kochsalz und Säuren oder durch Überführung in Salze, die leicht krystallisieren . . . . . Alle bekannten Phenole reagieren auf die »Azoverbindung« und geben Farbstoffe. Selbst beim Naphthol ist dies der Fall und sogar bei der Salicylsäure, die einen gelben, krystallisierten Körper liefert . . . Ich habe auch entdeckt, daß die Sulfanilsäure, in ähnlicher Weise wie die Naphthionsäure behandelt, ebenfalls ein »Azoderivat« liefert, welches analoge Eigenschaften zeigt«[1]). Speziell erwähnt werden dann die Farbstoffe aus dieser Diazosulfanilsäure mit Phenol, Orcin, Resorcin und »allen Naphtholen«.

In Roussins Laboratoriumsheft findet sich im Anschluß an die Abschrift der fünf Plis eine Liste von 18 Farbstoffen, die am 12. April 1876

[1]) Roussin wußte also nicht, daß die Diazobenzolsulfosäure aus Sulfanilsäure im Jahre 1861 von Rudolf Schmitt dargestellt worden war (A. **120**, 144).

der Farbenfabrik Poirrier in St. Denis bei Paris vorgelegt worden sind. Unter ihnen sind besonders zu bemerken das Rot A des Pli cacheté Nr. 1, das Rouge Amélie, zwei gelbe Farbstoffe aus Naphthionsäure und Sulfanilsäure und Phenol, Rot N aus Naphthionsäure und Naphthol, Gelb φ aus Sulfanilsäure und Resorcin, Orange Y α und β aus Sulfanilsäure und den beiden Naphtholen.

Daß das Rot N, die Verbindung mit β-Naphthol, also das Roccelline, das spätere Echtrot der Badischen war, liegt auf der Hand, denn hätte Roussin Naphthionsäure mit α-Naphthol gekuppelt, so hätte er nicht ein Rot, sondern ein Braun erhalten. Er hatte also auch das Echtrot zwei Jahre früher als die Badische in den Händen.

In den Handel kamen die neuen Produkte zuerst im November 1876, und vom April 1877 ab war die Poirriersche Fabrik imstande, allen Nachfragen zu genügen.

Wenn man die Roussinschen Plis liest, gewinnt man den Eindruck, daß er, als er die darin niedergelegten Erfindungen machte, die Grießschen Diazoarbeiten überhaupt noch nicht kannte. Dies wurde mir jetzt auf Anfrage von Hrn. D. Luizet, einem Chemiker, der bei Poirrier mit Roussin arbeitete, und der den farbentechnischen Teil seiner Biographie verfaßt hat, bestätigt. Das experimentelle Geschick Roussins und sein praktischer Blick sind deswegen nicht weniger anzuerkennen.

Ich glaube, daß man hiernach von einem Erfinder der Azofarbstoffe nicht mehr sprechen kann. Wie sehr häufig, ist auch diese Erfindung von verschiedenen Seiten und unabhängig gemacht worden. Jedem der Pioniere, Grieß, Witt, Caro, Roussin gebührt Anerkennung. Grieß hat das unsterbliche Verdienst, die Diazoverbindungen entdeckt und experimentell in so genialer Weise durchgearbeitet zu haben, daß anderen auf diesem Gebiete nicht viel mehr zu ernten übrig blieb. Kekulés Scharfblick hat die von Grieß entdeckten Tatsachen theoretisch beleuchtet und die auch jetzt in ihren großen Zügen unverändert dastehende Theorie der Diazo- und Azoverbindungen aufgestellt. Grieß hat dagegen den praktischen Wert der von ihm gefundenen Reaktionen anfänglich nicht erkannt. Man kann ihm hieraus gewiß keinen Vorwurf machen, denn als Chemiker einer Bierbrauerei stand er der Farbentechnik und der Färberei vollkommen fern. Mehr zu verwundern ist, daß Caro, der die Arbeiten Grieß' von Anfang an kannte, der inmitten der Industrie lebte, und der das Manchesterbraun im großen fabriziert hatte, nicht früher die Idee hatte, die Grießsche Reaktion für die Technik in ausgiebigerer Weise zu verwerten, und daß es der Wittschen und Roussinschen Anregung bedurfte, um ihm die außerordentliche Bedeutung der Azofarbstoffe klar zu machen. Der Hauptgrund mag wohl darin gelegen haben, daß Caro zu jener Zeit durch das Studium der Alizarinfarbstoffe und der Phthaleine vollständig in Anspruch genommen war.

Als er dann aber praktisch eingriff, erzielte er schöne Erfolge, unter denen das Echtrot — das freilich schon vor ihm, aber ohne daß er es wußte, von Roussin dargestellt worden war —, die Sulfierung des Amidoazobenzols und dessen Diazotierung, erwähnt werden mögen.

Witt, als ganz junger Chemiker kaum in die Technik eingetreten, stellte, auf theoretischen Betrachtungen fußend, das Chrysoidin dar, erkannte sofort dessen praktischen Wert und eröffnete durch seine Einführung in die Industrie neue Bahnen. Sogleich nach der Entdeckung des Chrysoidins wandte er sich dem Studium der sulfonierten Amino- und Oxyazokörper zu und begann alsbald mit der Darstellung von Vertretern dieser Klasse. Mit richtigem praktischen Blick hatte er sofort die große technische Bedeutung der Grießschen Reaktion erkannt. Er fußte also auf dieser und war zweifellos der erste, der sie in die Technik übertrug. Ganz anders als mit diesen drei Forschern steht es mit Roussin.

Wie wir vorher gesehen haben, ist er auf rein empirischem Wege, durch ausgezeichnete Beobachtungsgabe und großes experimentelles Geschick unterstützt, zu seinen wichtigen Entdeckungen gekommen. Die Grießschen Arbeiten waren ihm nicht bekannt. Zweifellos hat er die Azofarbstoffe durchaus selbständig entdeckt, unabhängig von den Grießschen Untersuchungen, und er wäre zu denselben Resultaten gekommen, selbst wenn die letzteren gar nicht existiert hätten. Die Azofarbstoffe wären also durch ihn in die Technik eingeführt worden, aber die Chemie der Diazoverbindungen in wissenschaftlicher Beziehung hätte er wohl jedenfalls nicht geschaffen. Dazu fehlte ihm die notwendige Schulung in der reinen organischen Chemie.

Die Darstellung des Chrysoidins und der Tropaeoline, sowie ihre wissenschaftliche Bearbeitung waren bei weitem nicht die einzigen Leistungen, die Witt in Brentford vollbrachte. Schon im Januar 1876, also wenige Monate nach seinem Eintritt dort, veröffentlichte er seine bahnbrechende Abhandlung »Zur Kenntnis des Baues und der Bildung färbender Kohlenstoffverbindungen«, die die Grundlage der auch jetzt noch die ganze Farbenchemie beherrschenden Chromophor- und Auxochrom-Theorie ist. Weiter stammen aus dieser Zeit die ersten Untersuchungen über Safranine, die mit Thomas ausgeführte Arbeit über Induline (die freilich erst 1883 veröffentlicht wurde), die ersten Beobachtungen über die Bildung des Azophenins und die Erkenntnis, daß es sauerstofffrei ist, die Arbeit mit Nietzki über amidierte Diphenylamine, die Untersuchung über die Konstitution der Salpetrigsäuredämpfe und endlich die höchst wichtige Entdeckung und wissenschaftliche Untersuchung des Toluylenblaus und des Toluylenrots. Das alles wurde neben den Berufsarbeiten in der Fabrik fertiggebracht; ein Beweis der Arbeitsfreudigkeit und Arbeitskraft des jungen Forschers!

Im Spätsommer 1879 verließ Witt England, wohnte der Naturforscher-Versammlung in Baden-Baden bei und ging alsdann nach Frankfurt a. Main zu der Firma Leopold Cassella & Co. Im Sommer 1880 siedelte er nach Mülhausen über, um im Laboratorium der dortigen Chemieschule, deren Leitung ich gerade übernommen hatte, wissenschaftlich (und technisch, in Verbindung mit Cassella) zu arbeiten. An der Chemieschule hielt er auch eine Reihe von Vorträgen über technische Chemie, die von den Studierenden mit größtem Interesse verfolgt wurden, denn er besaß damals schon ein ganz hervorragendes Lehrtalent. In Mülhausen hatte er Gelegenheit, mit den hervorragendsten Vertretern der elsässischen Tinctorialindustrie, Camille Koechlin, Horace Koechlin, Prud'homme, Rettig, Albert Scheurer, sowie mit Louis Durand in Basel in wissenschaftliche und freundschaftliche Beziehungen zu treten, und war ein eifriges Mitglied des Comité de Chimie der dortigen Société Industrielle, die ihn später, nach seinem Fortgang, zum Ehrenmitgliede ernannte. Hier hatte er auch Gelegenheit, die Kattundruckerei, in die er schon bei Schießer einen Einblick getan hatte, in ihrer ganzen Mannigfaltigkeit und höchsten Entwicklung kennen zu lernen und auch mit manchen anderen Industrien Beziehungen zu gewinnen. An technischen und wissenschaftlichen Errungenschaften war die Mülhauser Zeit auch außerordentlich fruchtbar, indem sie die nachfolgenden Arbeiten zeitigte: Technische Ausarbeitung des Toluylenrots, Neutralrots und des aus Nitrosodimethylanilin und Phenylendiamin erhaltenen Neutralvioletts (D. R.-P. 15272); Farbstoffe aus Nitrosokörpern und Monaminen (D. R.-P. 19224); Entdeckung des aus Nitrosodimethylanilin und α-Naphthol entstehenden Indophenols, gemeinschaftlich mit Horace Koechlin (D. R.-P. 15915); Entdeckung der Orthoamidazoverbindungen; Studium der Xylidine; *m*-Nitrotoluol im flüssigen Nebenprodukt der Dinitrotoluol-Darstellung, alle drei gemeinschaftlich mit Noelting.

Im Frühling 1881 verheiratete sich Witt mit Elisa Hüttlinger, meiner Halbschwester, mit welcher er sich bereits 1879 auf der Badener Naturforscher-Versammlung verlobt hatte. Dieser überaus glücklichen Ehe entsprossen sechs Kinder, zwei Mädchen und vier Knaben, von denen einer in ganz jungem Alter starb. Die jüngere Tochter wurde im Jahre 1910 ihrem Gatten, dem Ingenieur Dr. Pettersen, nach kaum zweijähriger Ehe entrissen; die vier anderen Kinder sind noch am Leben. Der älteste Sohn, Gisbert, ist Kaufmann in Kanada, der zweite, Felix, wurde Chemiker, promovierte mit einer Arbeit über das Orthoamidoazobenzol, die in diesen »Berichten« erschienen ist, und trat alsdann in die Gesellschaft für Electro-Osmose ein. Der jüngste, Roland, hat soeben sein Staatsexamen als Bau-

meister gemacht. Die ältere Tochter Irene ist Gattin des Professors und Malers Pfuhle in Danzig. Felix und Roland stehen zurzeit im Felde. Das eheliche Glück Witts sollte aber nicht ungetrübt bleiben. Am 28. April 1893 verschied seine innig geliebte Gattin an einer Lungenentzündung. Es war ein harter, harter Schlag, von dem er sich nur langsam erholte, indem er Trost in unermüdlicher Arbeit und in der Erziehung seiner Kinder suchte. Einige Jahre später fand er in Frl. Ethel Doughty, Tochter eines englischen Professors, eine neue Lebensgefährtin, die ihm bis zu seinem Tode in treuer Liebe zur Seite stand und seinen jungen Kindern eine fürsorgliche Mutter wurde. Die Eheschließung fand am 30. Juli 1895 statt. Eine Tochter Ethel wurde im folgenden Jahre geboren.

Doch kehren wir wieder zu den alten Zeiten zurück. Als im Jahre 1882 der Verein chemischer Fabriken in Mannheim eine Farbenfabrik seinen anderen Betrieben angliedern wollte, bot er Witt die wissenschaftliche und auch teilweise die technische Leitung derselben an. Die Aussicht auf einen größeren Wirkungskreis bewog ihn, obgleich er sich in Mülhausen sehr behaglich fühlte, das Angebot nicht auszuschlagen, und im Herbst 1882 siedelte er nach Mannheim über. Hier hatte er sich natürlich vor allem der Fabrik zu widmen, die Betriebe zu verbessern und neue Farbstoffe einzuführen. Daneben fand er aber doch zu wissenschaftlichen Forschungen immer noch Zeit. Beweis hierfür sind seine Arbeiten über Nitrosoderivate aromatischer Diamine, über eine einfache Methode zur Darstellung von Azokörpern, über eine neue Klasse von Farbstoffen, die Eurhodine, und über die Sulfonierung des α-Naphthylamins. Der Glanzpunkt des Mannheimer Schaffens ist die Einführung in die Technik der 1.4-(α_1-α_2)-Naphtholsulfosäure, der sogenannten Neville-Winther-Säure und die Darstellung zahlreicher Farbstoffe daraus. (D. R.-P. 26012 vom 27. Februar 1883, auf den Namen des Vereins Chemischer Fabriken genommen.)

Nach dreijähriger Tätigkeit wurde es aber Witt mehr und mehr klar, daß nicht die Technik, sondern das Lehrfach und die freie Beschäftigung mit der Wissenschaft und ihren Anwendungen ihm wahre Befriedigung bieten würde. Er war damals 32 Jahre alt, hatte, wie wir gesehen haben, in verschiedenen Fabriken gearbeitet, außerdem zahlreiche Reisen unternommen und dabei außerordentlich viel gesehen und in sich aufgenommen. Er besaß außergewöhnliche Sprachkenntnisse, freundschaftliche Beziehungen in allen Ländern und dank seiner wissenschaftlichen Arbeiten und technischen Entdeckungen schon einen europäischen Ruf. Wie hätte man besser zum Professor der chemischen Technologie vorbereitet sein können? Von der richtigen Ansicht geleitet, daß Berlin der beste Ort sei, von wo aus er eine passende

Stellung finden könne, zog er im Herbst 1885 dorthin und fand zunächst im Liebermannschen Laboratorium Aufnahme. Zu Ostern 1886 habilitierte er sich an der Technischen Hochschule als Privatdozent; 1888 erhielt er den Lehrauftrag für ein Kolleg über Gespinstfasern, Farbstoffe, Bleicherei, Färberei und Zeugdruck. Im Herbst 1890 wurde er mit der Vertretung des pensionierten Professors der technischen Chemie Rudolf Weber betraut, und im Frühjahr 1891 wurde ihm die erledigte Professur für das genannte Fach endgültig übertragen.

Einer der ältesten Schüler Witts in Berlin, Dr. R. W. Carl, jetzt in Düsseldorf, hatte die Liebenswürdigkeit, mir ausführliche Aufzeichnungen über seinen Aufenthalt im Wittschen Laboratorium zugehen zu lassen, aus denen uns ein lebendiges und anziehendes Bild des jungen Professors entgegenleuchtet. Ich gebe sie in wortgetreuer Form wieder:

»Witt hatte das Webersche Laboratorium in gänzlich vernachlässigtem Zustand übernommen. Es war ein Teil des Kellers im Laboratoriumsgebäude der Techn. Hochschule. Weber selbst, ein griesgrämiger Sonderling, hatte keine Schüler gehabt, und solche, die sich wider Erwarten bei ihm meldeten, abgewiesen. Als Faktotum war der Laboratoriumsdiener Frank zurückgeblieben, ein geschickter Mechaniker, der den ehemaligen preußischen Unteroffizier nicht verleugnen konnte und seinem neuen Gebieter, der, wie er sich ausdrückte, »Leben in die Bude brachte«, treu ergeben war, zumal Witt seine Handfertigkeiten anzuerkennen, zu verwerten und zu belohnen wußte.

»Trotz der bescheidenen Mittel, die Witt zur Verfügung gestellt waren, wußte er aus den Räumen, die er noch mit dem Proviatdozenten von Knorre teilte, bald etwas zu machen. Vor allen Dingen verstand er es, unter den wenigen Schülern eine seltene Arbeitsfreudigkeit zu entwickeln. Die Vorlesungen über technische Chemie erfreuten sich von Anfang an einer großen Zuhörerschar, die besonders kurz vor geplanten Besuchen in den Fabriken Berlins — etwas ganz Neues — bedeutend anschwoll. Witt pflegte in Abänderung eines bekannten Witzwortes zu sagen: »Man sah jetzt viele, die nie dagewesen waren«. Es war doch einmal ein Dozent, der aus der Industrie kam und in glänzender Rede aus dem Schatze seiner Erfahrungen die Vorgänge zu schildern wußte, Zusammenhänge klarlegte und neue Gedanken entwickelte. Kein trocknes Aneinanderhäufen von Tatsachen, sondern lebendige Schilderung eines Gebietes, das er wie kaum ein anderer beherrschte und immer wieder von neuen Gesichtspunkten beleuchtete.

»Mit den wenigen Herren — im Laboratorium meistens solche in vorgeschrittenem Alter nach dem Doktorexamen — verband ihn eine schon damals zwischen Dozent und Student auf deutschen Hochschulen selten gewordene Kameradschaft. Wer noch, wie ich, den alten Bunsen gekannt hatte, wußte diese Freundschaft ganz besonders zu schätzen, erinnerte es doch an die Zeiten, als »der alte Herr« von Tisch zu Tisch ging, Leid und Freud mit dem jungen Chemiker zu teilen pflegte, sobald er sah, daß der Student sein

Studium ernst nahm, Übungen und Kolleg fleißig und gern besuchte. Er war nicht der über den Wolken schwebende Geheimrat, sondern der Berater und Lehrer im wahren Sinne des Wortes, der die selbst gemachten Erfahrungen einer neuen Generation übermittelte. Von ihm hatte damals Witt viel, bis es ihm die wachsende Zahl seiner Zuhörer und die sich immer mehr häufenden Amtgeschäfte unmöglich machten, dem einzelnen näher zu treten.

»Mit Bunsen teilte Witt die Geschicklichkeit in der Zusammenstellung der Apparate, im Glasblasen und in der Kenntnis der vielen kleinen Kunstgriffe, von denen ja besonders gilt »wenn ihrs nicht faßt, ihr werdets nie erjagen.« Dabei kein Pedant. Dem gewissenhaften Schüler, der eine begonnene Arbeit nicht verlassen wollte, nahm er das Kölbchen aus der Hand, um mit ihm durch den Tiergarten zu schweifen, und am Samstage endete solch ein Spaziergang häufig in der Weinstube von Frederich in der Potsdamer Straße, einem der wenigen Gasthäuser, das noch nicht den aufdringlichen Massenabfütterungsstil Berlins mitgemacht, sondern sich noch ein stilles, behagliches Dasein vorbehalten hatte. Wer nun je mit Witt spazieren gegangen ist, weiß, wie anregend er auf den Gefährten wirkte. Er hatte wirklich noch etwas von dem Wesen der alten Präzeptoren, die in allen Naturwissenschaften zu Hause waren. Mit welchem Schaffenseifer brachte er den Tag hin: Vorlesung, Versuche im Laboratorium, Unterweisung der Studenten, Arbeiten im Patentamt, Redaktion des »Prometheus«, der »Chem. Industrie«. Dabei fortwährend Besuche mit allerlei Anliegen, und in seiner drolligen Bestürzung platzte er dann heraus: »Da kommt der schöne Ferdinand« oder »Da telephoniert schon wieder jemand, und ich kann doch nicht telephonieren!« Als Erholung galt die Beschäftigung mit der photographischen Camera und dem Mikroskop, mit dem er, soviel ich mich erinnere, auf die seltsamen Bryozoen fahndete. Selbst ein origineller Arbeiter, gab er die wertvollste Lehre dem aufmerksamen Schüler mit, daß bloße Bücherweisheit eitel und oft der unbegangene, allen bisherigen Erfahrungen widersprechende Weg zum Ziele führe. Aus seiner langjährigen Praxis, die unsere Anilinfarbenindustrie sozusagen von der Wiege bis zu ihrem neuesten Stande erlebt hatte, gab er eine Fülle von Beispielen, wie man sich in schwierigen Fällen half und helfen mußte, als noch die Technik in den Kinderschuhen steckte. Hatte er doch auch fast alle bedeutenden Chemiker der Zeit persönlich kennen gelernt, wußte ihre Eigenart oft sehr ergötzlich zu schildern, Anekdoten von ihnen zu berichten. »Wo gute Reden sie begleiten, da fließt die Arbeit munter fort.« Denn gearbeitet wurde viel und gern. So führte Witt zuerst das Arbeiten nach technischen Gesichtspunkten ein. Er ließ sich die gestellten Aufgaben in Berichten ausarbeiten, die in Wort und Zeichnung alles schildern mußten, wie sich der Arbeitsvorgang in der Technik gestalten sollte. Dann kargte er nicht mit Anerkennung, oder zog unter allgemeinem Gelächter Entgleisungen ans Licht, als z. B. ein angehender Chemiker in seinem Bericht sagte: »Dann schmelze ich in einer offenen Kupferpfanne unter 10 Atm. Druck mit Kali«.

»Dem jungen Chemiker war es ein besonderes Zeichen von Zuneigung, als Witt ihn aufforderte, ihn in Westend zu besuchen. Da wurden seltene Bücher gezeigt — ich erinnere mich noch der farbigen Klexographien Runges.

Wie Runge den ersten Anilinfarbstoff fand, verdanke ich auch Wittscher Erzählung. Runge wurde als großer Blumenfreund sehr von Hunden belästigt, die nach Hundeart Gärten und frisch geteerte Planken zu verunzieren pflegten. Als Runge, um sie zu vertreiben, Chlorkalk längs der Planke streute, entdeckte er am nächsten Morgen, daß die Planke blau angelaufen war.

»In Witts Garten mußten die Coniferen bewundert werden, die dort in seltenen Exemplaren gediehen; denn auch in Botanik war er wie in so vielen anderen Dingen zu Hause.

»Ganz besonders aber mußten die reizenden Kinder und seine Frau den Gast entzücken. Mit letzterer verband gleich den Hamburger das allen Hamburgern so geläufige Thema von der schönen Vaterstadt, und mit Verehrung gedenke ich noch immer der schönen und lieblichen Erscheinung, die leider bald einen frühen Tod finden sollte.

»Auf Anraten Witts ging ich nach einem Jahre im Frühjahr 1892 auf die Krefelder Färberschule und blieb dort fast ein Jahr, als Witt mir den nur zu gern angenommenen Vorschlag machte, als Privatassistent zu ihm zurückzukehren. Inzwischen hatte sich die Zahl der Studenten in den beschränkten Räumen so vergrößert, daß es zu eng wurde. Viele mußten abgewiesen werden. In dem geräumigen und so schön ruhigen Privatlaboratorium merkte man nichts von der Unruhe der Unterrichtslaboratorien. Tagelang mußte man jetzt allein arbeiten; denn Witt liebte es, seine Schüler selbständig werden zu lassen, und es mangelte ihm jetzt auch an Zeit, größere Arbeiten selbst zu Ende zu führen. Wenn er aber, einer augenblicklichen Eingebung folgend, zugriff, so folgten sich Versuch und Erfolg in kurzer Zeit. Dann wußte er glücklich und in sprudelnder Laune Witze und Schnurren auszukramen, und es war immer schon ein Zeichen der herannahenden Plauderstunde, wenn er behaglich eine Zigarette aus dem Täschchen nahm und sich hinsetzte. Zum Schluß vergaß er nie, die Glut der Zigarette unter dem Wasserhahn zu löschen. Er hörte auch gern zu, wenn man selbst Lustiges erzählte. Die Rundschau im »Prometheus« wurde hier oft besprochen, oder Fragen, wie »Könnten Sie mir ein gutes Beefsteak braten?« gaben Anlaß, die Kochkunst vom chemischen Standpunkt zu beleuchten.

»Für die Chicagoer Ausstellung im Jahre 1893 wurde er zum Vertreter des Deutschen Reiches ernannt. Als nun im Herbst eine amerikanische Firma an mich herantrat, riet Witt mir sehr, das Anerbieten anzunehmen. Nicht weil auf chemischem Gebiet viel zu lernen war, sondern zur allgemeinen Ausbildung und mit Rücksicht auf die Wunder, welche die Vereinigten Staaten und besonders die bevorstehende Ausstellung dem jungen Deutschen bieten würden.

»Die Stellung in der amerikanischen Firma war nun höchst unbefriedigend. Es war mir daher eine Erlösung, als Witt im Hochsommer mich abholte, um eine Reise nach Florida anzutreten. Bis zur Abfahrt des Dampfers durchstreiften wir New York und Umgebung und verbrachten reizende Tage bei Hüttlingers. Diese floridanische Reise selbst hat Witt im Prometheus in seiner fesselnden Art geschildert, und der Reisebegleiter, der hier und da so weise Bemerkungen macht, bin ich mit poetischer Lizenz.

»Auf der Dampferfahrt konnte Witt durch sein Sprachtalent einem havarierten spanischen Dampfer unschätzbare Dienste leisten. Er war durch den

Sturm der letzten Tage seines Steuers beraubt und trieb hilflos auf den Wellen. Die zu uns herübergeruderten Schiffsoffiziere verstand niemand, bis ich Witt holte, der auf ihre Mitteilungen hin dem Dampfer vom nächsten Hafen (Charleston) Hilfe schicken konnte.

»In Charleston wußte Witt mit großer Reiseerfahrung die charakteristischen Züge dieser alten Reis- und Baumwollstadt ausfindig zu machen und dem unerfahrenen Reisegefährten zu zeigen. Noch lebt dort eine alte Aristokratie der Sklavenhalterfamilien, eine Rasse gediegenen Reichtums, die sich von den protzigen Emporkömmlingen des Nordens vorteilhaft unterscheidet. Da sah man im Theater die feinen Frauengesichter mit leicht angebräuntem südlichem Typus, graziöse feine Körper, elegante und leichte Verkehrsformen, wie sie die überlegene Kultur seit Jahrhunderten gestaltet hatte.

»Ein anderer Weg führte uns in die Vergnügungsstätte der Neger, von denen ältere noch sich der Sklavenzeit selbst erinnerten. Wie ganz anders — als man es in Büchern las — äußerten sich hier die Schwarzen. Einst hatten sie sorgenlos unter ihren Herren gelebt, jetzt mußten sie den Kampf ums Dasein aufnehmen, das ihnen der überlegene Weiße streitig machte. Daher suchte der »Nigger« zunächst wenigstens im Äußern es dem Mitbürger der bevorzugten Farbe gleichzutun: im hohen Kragen, im neumodischen Hut. Doch die Scheidung der beiden Rassen nahm immer mehr zu: »coloured towns« entstanden neben den der weißen Rasse vorbehaltenen Städten. Wehe dem Neger, der einen Straßenbahnwagen betrat, der nicht für ihn bestimmt war.

»Witt wußte mit eigener Spürnase die Vergnügungsstätten der Neger aufzufinden, wo man sie in Reinkultur beobachten konnte. In einem Balllokal, in dem die Negerschönheiten von ihren »sweethearts« mit Erdnüssen und Schinken aus der Hand traktiert wurden, wies man uns den Ehrenplatz neben der Musik an. Witt mußte sich vor die Posaune setzen, und so interessant das Leben und Treiben der die Manieren der Weißen nachäffenden Schwarzen war, um sein Trommelfell zu retten, mußten wir bald das Lokal verlassen. In einer Singspielhalle »free and easy« schützte uns nur die dem Neger angeborene Hochachtung vor dem Weißen, denn die Darbietungen waren derart, daß wir uns vor Lachen kaum halten konnten, da es wie in einem Affenkäfig zuging.

»Die geheimnisvolle Nachtfahrt auf dem St. Johns River und die ganze Reise hat Witt selbst so überaus anschaulich geschildert, daß ich nur noch die persönlichen Beziehungen herausheben möchte.

»In den Hotels bildete er stets den Mittelpunkt der Damenwelt. Die reichen Amerikaner pflegten schon damals im Winter die fast tropisch zu nennenden Wälder und Pflanzungen Floridas aufzusuchen. Eine Episode aus Jacksonville ist mir deswegen noch gegenwärtig, weil ich ein Erinnerungszeichen daran noch heute in meiner Bibliothek aufbewahre. Wir hatten um eine Flasche Sekt gewettet, und ich hatte gewonnen. Als wir aber Miene machten, sie zu bestellen, ja, als wir nur die Weinkarte forderten, sahen wir temperenzvolle feindliche Blicke auf uns gerichtet. Um ein öffentliches Ärgernis zu vermeiden, begnügten wir uns mit Sodawasser, Witt aber schenkte

mir nun Edgar Allan Poes Werke, die ich noch nicht kannte und aus denen er mir in einer Mondscheinnacht das bekannte schaurig-geheimnisvolle Gedicht »The Raven« vollendet schön vordeklamiert hatte.

»Oft drangen wir blutig und zerschunden in das Gewirr des Urwaldes ein, wenn Witt eine seltene Pflanze entdeckt hatte. Denn obgleich zum ersten Male den Tropen so nahe, wußte er sich auch hier in einer fremden, zum Teil noch unbekannten Flora zurechtzufinden, den Kameraden auf Seltenheiten aufmerksam zu machen.

»Seit dieser floridanischen Reise steht er noch vor mir als der stets gütige Reisekamerad, eine kräftige, alle überragende Gestalt schöner Männlichkeit, der belesene und kluge Weltmann, der alle Herzen gewann.

»Seitdem habe ich ihn nur noch von Zeit zu Zeit gesehen. Voll Stolz zeigte er mir — eingedenk der arbeitsreichen Zeiten in den beschränkten Kellerräumen — den Neubau seines Laboratoriums.

»Zu seinem 60. Geburtstage glaubte ich ihn nicht besser feiern zu können als durch folgende Verse, mit denen ich auch meine Aufzeichnungen schließe:

»Sidera approximavit« ist auf Newtons Grab zu lesen,
Denn in irdisch Maß und Regel faßt er weltenferne Wesen.
Heut an Deinem Ehrentage sag ich es in wenig Worten,
Wie Du Freund und Mentor uns, Forscher, Lehrer bist geworden:
Terram approximavisti.«

Soweit Dr. Carl. Alle Freunde Witts werden ihm sicher für diese hübschen Schilderungen dankbar sein.

Wie aus Dr. Carls Schilderungen hervorgeht und wie ich auch aus eigener Anschauung weiß, waren die Laboratoriumsverhältnisse des Professors der technischen Chemie durchaus keine idealen. Dessenungeachtet ist viel tüchtige Arbeit in den alten Räumen vollbracht worden. Sie wurden zunächst erweitert und vergrößert, bald aber wurde es klar, daß ein vollständiger Neubau nötig sei. Dieser wurde am 23. November 1905 eingeweiht. In seiner Eröffnungsrede (die in der »Chemischen Industrie« 1905 abgedruckt ist) erörtert Witt die Gesichtspunkte, von denen er ausgegangen war. Ich glaube einige Auszüge daraus wörtlich wiedergeben zu sollen, denn sie zeigen am besten, wie Witt die Rolle der technischen Laboratorien und der Leiter derselben, sowie die Wechselwirkung zwischen Wissenschaft und Industrie auffaßte.

»Es sei mir gestattet, sagt Witt, in wenigen Worten die Grundgedanken darzulegen, welche für die Einteilung und Einrichtung des neuen Institutes maßgebend gewesen sind. Wenn auch in den letzten Jahren zahlreiche neue Laboratorien erbaut worden sind und somit an Vorbildern für die Errichtung eines neuen chemischen Institutes kein Mangel bestand, so stellten doch die besonderen Zwecke, welchen dieses Institut gewidmet ist, verbunden mit den vorhandenen räumlichen Verhältnissen, mancherlei Anforderungen an die ausführenden Organe und führten zu gewissen Neuerungen, welche sich hoffentlich als zweckmäßig und nützlich bewähren werden.

»Größere Institute, welche speziell der Pflege der technischen Chemie dienen sollen, sind bis jetzt nur in geringerer Zahl vorhanden. Die Betonung der industriellen Anwendungen unserer Wissenschaft verweist derartige Institute an die Technischen Hochschulen, welche indessen erst seit kurzer Zeit begonnen haben, ihren chemischen Unterricht unter besonderer Berücksichtigung der zukünftigen Lebensstellung ihrer Studierenden anders auszugestalten, als es vor ihnen die Universitäten getan haben.

»In früheren Zeiten hat man sich damit begnügt, die technische Seite des chemischen Unterrichts lediglich in Vorlesungen zur Geltung zu bringen und den Vertretern der technischen Chemie an den Hochschulen Arbeitsräume von so geringem Umfange zur Verfügung zu stellen, daß dieselben füglich als Privatlaboratorien derselben gelten konnten und nur einzelne Studierende beherbergten, welche gelegentlich zum Studium gewisser Fragen herangezogen wurden.

»Dieser Zustand fand sich auch an unserer Technischen Hochschule, als ich dieselbe zuerst kennen lernte. Aus meines Vorgängers Rudolf Webers Laboratorium sind zwar wichtige und schwerwiegende, auf das Gebiet der chemischen Technik bezügliche Untersuchungen, aber nur sehr wenige Schüler hervorgegangen. Bei meiner Berufung auf meinen jetzigen Posten wurde auf eine Änderung dieser Verhältnisse von dem damaligen Dezernenten im Königlichen Kultusministerium, Hrn. Geheimrat Wehrenpfennig, großer Wert gelegt, und gleichzeitig wurden die Mittel zu einer Erweiterung des Weberschen Laboratoriums bereitgestellt. Als ich aber die Anzahl der in dem neuen Lehrinstitut erforderlichen Plätze auf 20 bezifferte, begegnete ich starken Zweifeln daran, daß je so viele Studierende mein Laboratorium aufsuchen würden. Aber schon nach wenigen Jahren überstieg die Nachfrage nach Plätzen die vorhandene Zahl, so daß unter äußerster Ausnutzung des Raumes 6 weitere Plätze den vorhandenen 20 hinzugefügt werden mußten. Auch diese Erweiterung erwies sich als unzureichend, und noch mehr war dies der Fall mit den Hilfsmitteln, die ein technisch-chemisches Laboratorium denen, die in ihm Belehrung suchen, eigentlich bieten sollte.

»Zur Behebung der geschilderten Übelstände ist eine Reihe von Projekten ausgearbeitet worden, welche schließlich zu den von Seiner Majestät dem Kaiser und König genehmigten Plänen des nun vollendeten Institutes führten, dessen Bau nach Bereitstellung der Mittel durch Erlaß des Hrn. Kultusministers vom 24. April 1903 angeordnet wurde.

»Bei der Projektierung des neuen Institutes ist die Frage nach der Anzahl der einzurichtenden Arbeitsplätze aufs neue urgent geworden. Diese Zahl ist auf rund 50 bemessen worden. Aber diesmal war nicht die voraussichtliche Zahl der Anmeldungen allein maßgebend, sondern die Rücksicht darauf, daß eine einheitliche Leitung eines derartigen Unterrichts-Laboratoriums bei einer größeren Zahl als 50 Studierende nicht mehr durchführbar erscheint. Doch mag hervorgehoben werden, daß die genannte Zahl von Plätzen ohne Zweifel noch auf längere Jahre hinaus den Bedürfnissen der Technischen Hochschule völlig genügen dürfte.

»Was die zu treffenden Einrichtungen anbelangt, so war vor allem ein Hörsaal von genügender Größe und hinreichender Raum für die umfangreiche Lehrmittel-Sammlung zu schaffen, welch letztere seit einer Reihe von Jahren wegen Platzmangel nicht mehr hatte weitergeführt und vergrößert werden können. Diesen Anforderungen ist der Neubau in vollstem Maße gerecht geworden. Zweckmäßigere Räume für diese Zwecke als diejenigen, in denen wir uns heute befinden, wüßte ich mir nicht zu denken.

»Die beiden unteren Stockwerke des Neubaues sowie das Kellergeschoß unter denselben sind den praktischen Übungen der Studierenden gewidmet. Die Räume dieser Geschosse verwirklichen den Gedanken, daß für die Lösung technischer Aufgaben in erster Linie alle Hilfsmittel wissenschaftlich-chemischer Arbeit gegeben sein müssen, daneben aber auch die Möglichkeit, Versuche, die sich auf bestimmte Spezialfächer beziehen, anzustellen. Dementsprechend sind zwei große Arbeitssäle geschaffen worden, in welchen die Studierenden ihre Arbeitsplätze haben, und welche mit allen Hilfsmitteln der Neuzeit ausgestattet sind. Jeder Platz ist mit Zuleitung von Gas, Wasser, elektrischer Energie und, entsprechend den Gepflogenheiten der chemischen Technik, Preßluft versehen. Die Plätze sind mit Rücksicht auf den größeren Umfang vieler Arbeiten größer gemacht worden, als es bisher üblich war. Für die Aufstellung zahlreicher Digestorien, sowie für die geeigneten Nebenräume, Wagen, Verbrennungs-, Bibliotheks-Zimmer, ist Sorge getragen. Außerdem aber ist eine Reihe von Spezialräumen bereitgestellt worden, in welchen sich technische Operationen verschiedenster Art durchführen lassen. Diese Räume dienen den Bedürfnissen von Arbeiten aus dem Gebiete der präparativen chemischen Technik, der keramischen und Glas-Technik, der Färberei und des Zeugdruckes, der Leuchtgas-Industrie, sowie der elektrochemischen Technik und Analyse.

»Bei der Vorbereitung dieser vielseitigen Hilfsmittel ist darauf Bedacht genommen worden, den Studierenden zahlreiche Behelfe vorzuführen, welche in der chemischen Technik häufig zur Anwendung kommen. Demgemäß sind zum Antrieb bewegter Apparate nicht ausschließlich Elektromotoren benutzt worden, wie es vielleicht nahe gelegen hätte, sondern es sind auch Preßluft- und Wassermotoren, sowie Transmissionen zur Verwendung gekommen. Der zukünftige Techniker hat somit Gelegenheit, schon während seines Studiums diese Hilfsmittel, ebenso wie die vorhandenen Vakuumpumpen, Vakuum-Trockenschränke, Luftkompressoren und verschiedene Systeme von Mahlvorrichtungen kennen zu lernen. Es ist ferner darauf Bedacht genommen worden, Einrichtungen zu treffen, welche das technisch so wichtige Prinzip der Sparsamkeit zum Ausdruck bringen. Beispielsweise ist bei der Verwendung elektrischer Energie die Vernichtung derselben durch Einschaltung großer Widerstände tunlichst vermieden worden, und statt dessen ist durch Benutzung von Umformern und Akkumulatoren-Batterien gezeigt worden, in welcher Weise sich die Spannung der Elektrizität den jeweiligen Bedürfnissen anpassen läßt.

»Kein Lehrer der technischen Chemie, der sich seine Kenntnisse durch eigene Arbeit in der Technik erworben hat, wird sich anmaßen wollen,

technische Betriebe, welche stets und immer auf der Voraussetzung kontinuierlichen Ganges beruhen, im kleinen Maßstabe zu Unterrichtszwecken durch Verwendung von Modell-Einrichtungen nachahmen zu wollen. Aber desto mehr wird er bestrebt sein, Einrichtungen zu schaffen, welche gestatten, die wissenschaftlichen Prinzipien, auf denen die Maßnahmen der Technik sich aufbauen, nicht nur experimentell vorzuführen, sondern auch unter Gewährung größeren Spielraumes für die Veränderlichkeit der Bedingungen zu durchforschen. Solche Einrichtungen zu schaffen, ist beim Bau des jetzt vollendeten Institutes mein Bestreben gewesen, und wenn auch vielleicht in einer oder der anderen Richtung noch mehr hätte erreicht werden können, so hoffe ich doch, daß das Laboratorium, welches heute seiner Bestimmung übergeben wird, befriedigende Resultate zeitigen und einen Beweis dafür bilden wird, daß nicht nur die Technik es verstanden hat, sich alle Hilfsmittel der Wissenschaft zunutze zu machen, sondern umgekehrt auch die Wissenschaft nicht aufhört, verständnisvoll den Errungenschaften der Technik zu folgen.«

Nach diesen mit allseitiger Zustimmung aufgenommenen Erörterungen hielt Witt dann einen von prachtvollen Experimenten begleiteten Vortrag über Nutzbarmachung des Luftstickstoffes zur Herstellung von Salpetersäure, einem Problem, dem er von Beginn an das größte Interesse entgegengebracht hatte, und das er infolge seiner freundschaftlichen Beziehungen zu der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik, sowohl wie zu Birkeland und Eyde, stets aufmerksam verfolgte.

Dieser Vortrag ist in der »Chemischen Industrie« von 1905, von interessanten Abbildungen begleitet, wiedergegeben.

An wissenschaftlichen Arbeiten war die Berliner Dozentenperiode außerordentlich fruchtbar. Seit 1873, dem Datum seiner ersten Publikation, bis Ende 1885, Zeitpunkt seiner Übersiedlung nach Berlin, in 13 Jahren also, hatte Witt in diesen »Berichten« 36 Untersuchungen veröffentlicht, in den 5 Dozentenjahren 1886—1891 beläuft sich ihre Zahl auf nicht weniger als 37; von 1892—1900, in 9 Jahren, sind alsdann 19 und in den letzten 15 Jahren, 1901—1915, 16 Arbeiten erschienen, so daß die Gesamtzahl der in diesen »Berichten« veröffentlichten Abhandlungen und Notizen sich auf 108 beläuft. Nach Gegenständen geordnet sollen sie insgesamt weiter unten besprochen werden.

Wie man sieht, liegt hier allein schon eine sehr bedeutende Leistung vor, mehr als genug, um einem Forscher eine hervorragende Stellung unter seinen Fachgenossen zu sichern.

Es wäre aber ein großer Irrtum, wenn man hieraus allein Witts wissenschaftliche Tätigkeit einschätzen wollte, und besonders aus der Abnahme der Anzahl der Publikationen in den »Berichten« auf verminderte Arbeitsfreudigkeit oder verminderte Arbeitskraft schließen zu dürfen glaubte. Der Grund dieses scheinbaren Produktionsrückganges liegt darin, daß Witt sich neben der rein wissenschaftlichen

Forschung anderen Zielen zu widmen hatte. Zunächst waren es die Reorganisation des Laboratoriums und die Organisation der Vorträge über die angewandte Chemie. Auf die letztere hat Witt viel Zeit und Mühe verwendet; er hat umfassende Sammlungen von Präparaten, Apparaten, Zeichnungen und Modellen angelegt, die technischen Vorgänge durch geschickte Experimente und passend gewählte Projektionen erläutert und so einen Unterricht geschaffen, wie es ihn wohl kaum an einer zweiten Stelle gegeben hat.

Zahllosen Schülern sind die Wittschen Vorträge für ihr ganzes Leben in dankbarer Erinnerung geblieben.

In seiner Stellung als Vorstand des ersten technischen Laboratoriums Deutschlands kam er natürlich mit zahlreichen Industriellen des In- und Auslandes in Berührung, die, in schwierigen Fällen, sich bei ihm Rat und Hilfe holten. Hierzu wurden manche Arbeiten ausgeführt, die dann naturgemäß nicht weiteren Kreisen durch Veröffentlichungen bekannt gemacht werden durften.

Seit dem Jahre 1886 beschäftigte Witt sich emsig mit den eigentümlichen Verhältnissen, welche durch Anwendung des Patentrechtes auf chemische Erfindungen entstanden, und legte das Resultat seiner Betrachtungen und Studien in einem, im Jahre 1889 erschienenen Werk »Chemische Homologie und Isomerie in ihrem Einfluß auf Erfindungen aus dem Gebiete der organischen Chemie« nieder. Dieses höchst interessante, an neuen Gesichtspunkten reiche Werk, veranlaßte den damaligen Präsidenten des Kaiserlichen Patentamtes, Geheimrat von Bojanowsky, Witt zum Abhalten eines Zyklus von Vorträgen für die Mitglieder des Patentamtes aufzufordern. Diese Vorträge sind im Winter 1891/92 gehalten und als weiteres selbständiges Werk unter dem Titel »Die deutsche Chemische Industrie in ihren Beziehungen zum Patentwesen« veröffentlicht worden.

Diese beiden Werke fanden in allen beteiligten Kreisen die größte Anerkennung.

In einem, gelegentlich des sechzigsten Geburtstages von Witt im »Prometheus« erschienenen Aufsatze, sagte der Berliner Patentanwalt Dr. Julius Ephraim: »Die Klarheit der Darstellung und die durch»dringende Kritik Witts zeigt sich auf einem engen, anscheinend fern»liegenden Spezialgebiete, dem Patentrechte. Witt hat grundlegende »Betrachtungen auf dem Gebiete des Patentrechtes veröffentlicht. Zu »einer Zeit, als das deutsche Patentwesen noch im Anfange der Ent»wicklung stand, hat Witt als Chemiker vollkommen neue juristische »Gedanken entwickelt und den Chemiker auf das Patentrecht hinge»lenkt, sowie gleichzeitig dem Juristen die Besonderheit der chemischen »Erfindung klargelegt«.

So kam es dann naturgemäß, daß Witt sehr häufig bei Patentangelegenheiten, sei es vor dem Patentamte, sei es vor den Gerichten in Anspruch genommen wurde. Selbst vom Auslande wurde er nicht selten zu Rate gezogen. Bei diesen Untersuchungen war selbstredend sehr häufig auch experimentelle Laboratoriumsarbeit notwendig, und manche interessante Neuigkeiten wurden zutage gebracht. Die Resultate dieser Forschungen liegen leider in den Gutachten begraben, die wie begreiflich sich meistens der Veröffentlichung entzogen. Was aber Witt an Erfahrungen bei diesen Arbeiten auf den verschiedensten Gebieten der chemischen Technologie sammelte, kam andererseits seinen Vorträgen und seinen Schülern zugute.

Der Keramik und der Glasindustrie hat Witt stets lebhaftes Interesse entgegengebracht. In seinem Laboratorium haben sich unter seiner Leitung zahlreiche junge Chemiker für diese Industrien vorbereitet, und manche Untersuchungen sind ausgeführt worden, die, weil technischen Zwecken dienend, nicht veröffentlicht wurden.

Das Kapitel »Glasindustrie und Keramik« im Katalog der Pariser Weltausstellung von 1900 (10 Seiten) ist von Witt bearbeitet worden.

Größere Vorträge bezw. Abhandlungen über das einschlägige Gebiet sind folgende:

»Die Entwicklung der Keramik. Vortrag, gehalten in der Fest»sitzung bei Eröffnung der Ausstellung der Tonwaren-, Zement- und »Kalkindustrie am 3. Juni 1910« (Chemiker-Zeitung **1910**, Nr. 68: Die chemische Industrie Bd. **33**, Nr. 12.)

»Rede auf der konstituierenden Sitzung der technisch-wissenschaftlichen Abteilung des Verbandes keramischer Gewerbe in Deutschland zu Charlottenburg am 13. Juni 1913«.

»Zwecke und Ziele der Abteilung«. Im Auszug: Chemiker-Zeitung **1913**, S. 768, Nr. 76.

»Über die Aufgaben der wissenschaftlichen keramischen Forschung«. Derselbe Vortrag in vollständiger Form. Sprechsaal, Koburg 1913.

Fünfzig Jahre Wissenschaft und Technik in der Ton-, Zement- und Kalkindustrie. Festrede bei der 50. Hauptversammlung des Deutschen Vereins für Ton-, Zement- und Kalkindustrie. Tonerde-Zeitung **1914**, Nr. 22, und Chemiker-Zeitung **1914**, Nr. 24, S. 261.

»Die Tonindustrie-Zeitung« **1915**, Nr. 46, widmet, bei seinem Hinscheiden, Witt folgende Worte:

»Von besonderer Bedeutung für die von uns vertretenen Industriezweige »ist die rege Anteilnahme, die der Dahingeschiedene während seiner Lehr»tätigkeit der Ton-, Zement- und Kalkindustrie gezeigt hat. Seine Eröffnungs»rede, die er am 13. Juni 1913 im Hörsaale des Technisch-Chemischen In»stituts der Kgl. Technischen Hochschule zu Charlottenburg in der Gründungs-

»sitzung der Technisch-Wissenschaftlichen Abteilung des Verbandes keramischer »Gewerbe in Deutschland hielt, war ein treffliches Spiegelbild für Witts »Forscherarbeiten auf dem Gebiete der Silicatchemie. Wer Witts Tätigkeit »als Lehrer der chemischen Technologie der Silicate verfolgt, der gewinnt die »Überzeugung, daß der Verstorbene mit Liebe und seltenem Verständnis unsere »Industrien gefördert hat. Wer aber den Vorzug genoß, sich mit ihm über »keramische Fachfragen unterhalten zu dürfen, der staunte über das gründ»liche Wissen und die umfassende Erfahrung, die der so vielseitige Mann auch »auf diesem Sondergebiete entfaltete. Viel zu wenig ist er mit diesen Erfahrungen »hervorgetreten, aber wenn man ihn rief, dann stellte er sich bereitwillig zur »Verfügung. Immer war es seine unvergleichliche Rednergabe, deren man sich »erinnerte, wenn man sie benötigte. So hielt er bei dem Festessen zur »Eröffnung der II. Ton-, Zement- und Kalkindustrie-Ausstellung am 3. Juni »1910 die Festrede. In frischer Erinnerung ist noch der prächtige Festvor»trag, den er am 9. Februar 1914 in der Aula der Kgl. Technischen Hoch»schule zu Charlottenburg anläßlich der 50. Jahresfeier des Deutschen Ver»eins für Ton-, Zement- und Kalkindustrie hielt«.

Man sieht also, daß Witt in den Kreisen dieser Spezialindustrien nicht weniger geschätzt war, als in denjenigen der wissenschaftlichen Chemie und der Farbentechnik.

Eine mit O. Ernst ausgeführte »Untersuchung über eine Ausblühung an den Bauziegeln des Campanile von San Giorgio Maggiore bei Venedig« findet sich in der »Chemischen Industrie« 1895. Dieselbe bestand aus einem wasserhaltigen Natriumsesquicarbonat, das in seiner Zusammensetzung der Trona oder Arao am nächsten stand: $(Na_4H_2)(CO_3)_3 + 3H_2O$.

Über die verschiedensten Kapitel der chemischen Industrien hat Witt in Vereinen Vorträge gehalten oder in Zeitschriften zusammenfassende Abhandlungen veröffentlicht, von denen die wichtigsten hier angeführt werden mögen.

»Die Anwendung der Alizarinfarben in der Wollfärberei«. Vortrag, gehalten im Verein zur Förderung des Gewerbfleißes.

»Die Entwicklung der Chemie als technische Wissenschaft. IV. Teil des am 19. Oktober 1899 in der Festhalle der Kgl. Technischen Hochschule zu Berlin anläßlich ihrer Jahrhundertfeier gehaltenen Festreden«. Physikalische Zeitschrift, **17—18**, S. 195—197 und 203—205.

»Die Deutsche Chemische Industrie«. Im allgemeinen Katalog des Deutschen Reiches bei der Pariser Weltausstellung von 1900.

»Moderne Schießpulver«. Die Woche, **1903**, S. 395—400.

»Über Radioaktivität und radioaktive Substanzen«. Die Woche, **1904**, S. 22—26.

»Alte und moderne Technik«. Die Woche, **1904**, S. 1395—1398.

»Über die Grenzen der angewandten Chemie und die Aufgaben unserer Kongresse«. Vortrag, gehalten auf dem Internationalen Kongresse für angewandte Chemie zu Rom 1906. Veröffentlicht in den Sitzungsberichten.

»Die Methoden und die Bedeutung der organisch-chemischen Technik«. Vortrag, gehalten in der Vollversammlung der Österr. Ingenieur- und Architekten-Vereines am 12. Januar 1907. Erschienen in der Zeitschrift des Vereines **1907**, Nr. 11.

»Die Entwicklung der technischen Chemie«. Vortrag, gehalten in der Deutschen Chemischen Gesellschaft zu Berlin am 11. November 1907. Berichte **40**, S. 4644—4652. Derselbe Vortrag wurde von der Smithsonian Institution in englischer Sprache veröffentlicht.

»Evolution in applied Chemistry«. Vortrag, gehalten auf dem Internationalen Kongreß für angewandte Chemie zu London am 31. Mai 1909. Erschien in deutscher Übersetzung in der »Chemischen Industrie« **1909**, Nr. 15/16 unter dem Titel: »Die Entwicklungslehre in ihren Beziehungen zur angewandten Chemie«.

»Die künstlichen Seiden«. Vortrag, gehalten im Verein zur Beförderung des Gewerbfleißes zu Berlin 1909.

»Moderne Entwicklung in der Sprengstoff-Industrie«. Vortrag, gehalten in demselben Vereine 1910.

»Rückblicke und Ausblicke auf dem Gebiete der technischen Chemie«. Festrede zum Geburtstage des Deutschen Kaisers in der Kgl. Technischen Hochschule zu Berlin am 26. Januar 1911. »Die chemische Industrie« **34**, Nr. 4 (1911.)

»Die Beziehungen der chemischen Industrie zu ihren Wohnsitzen«. Vortrag, gehalten in der 36. Jahresversammlung des Industriellen Klubs in Wien am 2. Juni 1911. Selbstverlag des Klubs.

»Die Arbeitsmethoden der chemischen Laboratorien und der chemischen Industrie in ihren Beziehungen zu einander«. Vortrag, gehalten in der Generalversammlung der Österr. Gesellschaft zur Förderung der chemischen Industrie in Prag am 4. März 1913. Österreichische Chemiker-Zeitung **16**, 118—123. Auch Chemiker-Zeitung **37**, 245, 293, 310—312.

»Naturwissenschaftlich-technische Ausstellungen«. Die Kultur der Gegenwart, I, **1**, S. 412—428.

Die meisten dieser Vorträge, wenngleich bei speziellen Gelegenheiten gehalten, besitzen mehr als ein vorübergehendes Interesse, und verdienten wohl, in Buchform gesammelt zu werden, ähnlich wie dies bei den später zu besprechenden »Rundschauen« des »Prometheus« der Fall gewesen ist.

Besonders bemerkenswert sind auch die Erörterungen Witts über den Einfluß des Krieges auf die deutsche chemische Industrie, die unter den Titeln »Die deutsche chemische Industrie und der Krieg« und »Die neue englische Farbenindustrie« in der Chemiker-Zeitung **1914**, S. 1117 und 1130, Nr. 120/21 und 122/23, und **1915**, S. 117, Nr. 19/20, erschienen sind.

In dem großen Sammelwerke »Die Kultur der Gegenwart«, Teil III, Abteilung III, **2**, S. 457—527 hat in dem Artikel »Chemie« das Kapitel »Wechselwirkungen zwischen der chemischen Forschung und der chemischen Technik«, das außerordentlich interessant und anregend ist, Witt zum Verfasser.

Auch in dem Werke »Das Jahr 1913, ein Gesamtbild der Kulturentwicklung. Herausgegeben von Dr. R. Sarason. Verl. B. G. Teubner« ist der Abschnitt »Chemie« von Witt bearbeitet.

Ferner schrieb er in Miethes »Die Technik des zwanzigsten Jahrhunderts« den Artikel über die »Chemische Großindustrie«, und in der »Technischen Rundschau« einen Aufsatz: »Ein Vierteljahrhundert deutscher Technik«,

Auch auf eine kleine Abhandlung über die »Herleitung des Namens Pottasche«, Chemiker-Zeitung **32**, 1029 [1908] möge noch hingewiesen werden.

Im Jahre 1887 begann Witt die Veröffentlichung eines umfassenden Handbuchs über die »Technologie der Gespinstfasern«, welches das Gesamtgebiet der Fasergewinnung, Bleicherei, Färberei und des Zeugdrucks umfassen sollte. Von demselben sind bis jetzt der erste Band und vom zweiten zwei Lieferungen erschienen. An den letzten Lieferungen hat in sachkundiger Weise Dr. Ludwig Lehmann, vormals Leiter einer coloristischen Abteilung bei der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik, mitgearbeitet. Der Plan des Werkes ist in großen Zügen beendigt, und es wird zweifellos von seinem Mitarbeiter im Geiste des Verfassers vollendet werden. Wie alle Arbeiten Witts, zeichnet es sich durch klare und elegante Sprache, gründlichste Sachkenntnis und zahlreiche, überall eingeflochtene, originelle Gesichtspunkte aus. Das langsame Erscheinen des Werkes, das der allzu vielseitigen Inanspruchnahme des Verfassers zuzuschreiben ist, gereicht ihm natürlich nicht zum Vorteil, denn in den ersten Teilen ist selbstverständlich manches veraltet, anderes, seither wichtig Gewordenes nicht enthalten, weil zur Zeit der Abfassung noch nicht bekannt. Diesem Übelstand ist aber möglichst durch Nachträge abgeholfen, so daß trotz allem das Wittsche Werk einen richtigen Überblick über den Stand der entsprechenden Industrien gibt und dem Studierenden

sowohl wie dem in der Praxis stehenden Textilchemiker auf das angelegentlichste empfohlen werden kann.

Als Berlin zum Sitze des Internationalen Chemiker-Kongresses vom Jahre 1903 gewählt wurde, konnte man, wie leicht begreiflich, keine passendere Persönlichkeit als Witt finden, um die Organisation und das Präsidium desselben in die Hand zu nehmen.

Witts Weltgewandtheit, seine Sprachkenntnisse, sein Organisationstalent, seine zahlreichen Beziehungen zu den Koryphäen der chemischen Wissenschaft und Technik des In- und Auslandes machten ihn wie keinen andern befähigt, sich der interessanten, aber zeitraubenden und arbeitsschweren Aufgabe der Vorbereitung des Kongresses zu widmen. Daß dieser in so glänzender Weise verlaufen ist, bei allen Teilnehmern Befriedigung hervorgerufen hat und ihnen eine schöne Erinnerung geblieben ist, haben wir nicht zum mindesten Witt zu verdanken. Zu den darauf folgenden Kongressen, Rom 1906 und London 1909, wurde Witt als Vertreter des Deutschen Reiches gesandt. Die Reden, die er auf diesen drei Versammlungen hielt, sind schon weiter oben erwähnt worden.

Der »Verein zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie Deutschlands« hat sofort nach seiner Gründung eine Zeitschrift, »Die chemische Industrie«, herausgegeben, an welcher Witt, seit seiner Übersiedlung nach Berlin, ein getreuer Mitarbeiter wurde. Als Emil Jacobson 1895 von deren Leitung zurücktrat, wurde Witt sein Nachfolger und besorgte viele Jahre lang die gesamten Redaktionsgeschäfte. Später zwangen ihn die immer mehr sich häufenden Berufspflichten, sich teilweise zu entlasten und die Redaktion jüngeren Kräften zu überlassen, aber die Oberaufsicht über den chemisch-technischen Teil hat er bis an sein Lebensende behalten.

Manche der schon im Vorhergehenden erwähnten Abhandlungen sind in der »Chemischen Industrie« erschienen.

In dieser, wie auch im »Prometheus«, finden sich weiter Besprechungen zahlreicher neuer Bücher. Witt hatte das Talent, in kurzen Zügen stets das Charakteristische der neuen Erscheinungen hervorzuheben und den Leser über ihren Wert oder Unwert zu erbauen. Was es heißt, über Dutzende und aber Dutzende von Büchern zu referieren, und welchen Aufwand an Zeit und Mühe dies erfordert, wenn man es gewissenhaft tun will, können nur diejenigen beurteilen, denen solche Pflicht auch obgelegen hat. Weiter verdanken wir Witt eine Anzahl von Biographien bezw. Nekrologen, in denen ebenfalls sein literarisches Talent zutage tritt. In erster Linie ist hier der Nekrolog auf Ferdinand Tiemann in den »Berichten« zu verzeichnen.

Ein kürzerer Nachruf auf Tiemann ist auch in der »Chemischen Industrie« **1899**, Heft 23, erschienen.

Dem allzufrüh Dahingschiedenen, mit dem ihn eine enge Freundschaft verband, hat er ein Denkmal errichtet, welches den berühmten, von Hofmann den verstorbenen Fachgenossen gewidmeten Nachrufen würdig an die Seite zu stellen ist. Kürzer, aber ebenfalls von Interesse sind die Erinnerungen an Georges de Laire und Beilstein. Über den letzteren hat er auch in englischer Sprache einen Nachruf für das Journal of the Chemical Society verfaßt. In den Sitzungsberichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft des Jahres 1909, während welchem Witt den Vorsitz führte, sind dann noch Notizen über Wolcott Gibbs, Julius Thomsen, Hermann Goldenberg, Georges Arth, Carl Friedheim, Richard Gley, Johannes Kahlbaum und Louis Bouveault erschienen.

In kurzen Worten verstand Witt stets, das für jeden Charakteristische hervorzuheben.

In der »Chemischen Industrie« von 1894 erschien gelegentlich des hundertjährigen Geburtstags von Friedlieb Ferdinand Runge eine höchst interessante Lebensskizze über diesen genialen Beobachter, der während seiner Lebzeiten leider nicht den verdienten Erfolg gefunden hat.

Ein glücklicher Erfinder dagegen war Ernest Solvay, dessen Leben und Wirken Witt in der ersten Nummer der »Zeitschrift für Handelswissenschaft und Handelspraxis« vom 1. April 1914 in einem Artikel von 12 Quartseiten eingehend würdigt. »Ein Erfinder, dem in der Größe seines Erfolges kein anderer gleichkommt, ein Organisator, der das klug Ersonnene mit beispiellosem Geschick zu verwirklichen und jede Schwierigkeit, die sich ihm in den Weg stellte, niederzuzwingen verstand . . . daneben ein Menschenfreund, ein Weltverbesserer, der ganz aufgeht in Plänen, wie er die Menschen veredeln und glücklicher machen könnte, ein Mann, der es verstanden hat, Millionen über Millionen zu erwerben, der sie aber auch mit vollen Händen ausstreut, als hätten sie keinen Wert für ihn.« Was alles Solvay für seine Angestellten und Arbeiter, für seine Mitbürger, für den Fortschritt der Wissenschaft getan, möge man in Witts Biographie lesen. Noch bewundernswerter aber als alles das ist der Opfermut, den der jetzt Siebenundsiebzigjährige seit der Katastrophe, die über sein unglückliches Vaterland hereingebrochen ist, an den Tag legt.

Sein Alter hätte es ihm wohl erlaubt, sich auf den sicheren Boden des Auslandes zu begeben und dort bessere Zeiten abzuwarten. Er hat es nicht gewollt, er ist auf seinem Posten in Brüssel geblieben

und opfert seine ganze Kraft, seine ganzen moralischen und materiellen Mittel der Unterstützung seiner bedauernswerten Landsleute.

Nicht zu vergessen sind weiter die Artikel in der »Chemischen Industrie« über Heinrich von Brunck, den genialen Leiter der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik, und Julius Friedrich Holtz, den langjährigen Schatzmeister der Deutschen Chemischen Gesellschaft, die beide zu seinen intimen Freunden zählten.

Seit dem Jahre 1873, wo Witt als junger Student die Weltausstellung zu Wien besuchte, hat er zahlreiche weitere Ausstellungen eingehend studiert und über mehrere auch in Fachzeitschriften berichtet: die Jubiläums-Ausstellung in Manchester (»Chemische Industrie« **1887**, Nr. 10), die Nordische Ausstellung zu Kopenhagen (Dinglers polytechnisches Journal, Jahrg. 69, Bd. **269**, H. 8, vom 22. August 1888). Anfang 1892 übernahm er die Herausgabe des amtlichen Katalogs des Deutschen Reiches für die Columbische Weltausstellung zu Chicago, welcher gleichzeitig in deutscher, englischer und spanischer Sprache erschien und sich durch die in ihm enthaltenen Abhandlungen über die einzelnen Gruppen der Ausstellung von ähnlichen Veröffentlichungen unterschied. Im Sommer 1893 wurde Witt vom Kultusminister als Kommissar nach den Vereinigten Staaten geschickt mit dem Auftrag, über die chemische Industrie auf der Ausstellung zu Chicago und in den Vereinigten Staaten überhaupt zu berichten. Dies wurde ihm bedeutend erleichtert dadurch, daß die Ausstellungskommission ihm das Amt eines Preisrichters übertrug. Der dem Ministerium erstattete Bericht ist unter dem Titel: »Die chemische Industrie auf der Weltausstellung zu Chicago und in den Vereinigten Staaten von Nord-Amerika im Jahre 1893« als besonderes Werk erschienen. An den Besuch der Ausstellung gliederte sich dann eine weitere Reise in die verschiedensten Bezirke des Staates an, über die weiter oben von Dr. Ernst so anschaulich berichtet worden ist.

Auch für die Pariser Weltausstellung von 1900 wurde Witt mit der Abfassung des Katalogs, speziell desjenigen der Chemischen Abteilung, betraut. Sowohl der allgemeine Katalog wie ganz besonders der chemische enthalten eine Fülle von wissenschaftlichen, historischen und statistischen Angaben, die ihnen für lange Zeit das Interesse der beteiligten Kreise sichern. Wie großartig die Ausstellung der deutschen chemischen Industrie war und wie allseitig sie die Bewunderung nicht nur der Fachleute, sondern auch der Allgemeinheit der Besucher erregte, ist noch jedermann frisch im Gedächtnis. Witt war Mitglied aller drei Instanzen des Preisgerichts, und welcher Hochschätzung er sich von seiten seiner Kollegen erfreute, geht aus der Tatsache hervor, daß er stets zum Vorsitzenden gewählt wurde. Seine Sprachkenntnisse und seine weltmännische Gewandtheit machten ihn zu

einem solchen Amte wie keinen andern geeignet, und es kann nicht wundernehmen, daß er es zur allgemeinen Zufriedenheit ausübte. Die französische Regierung verlieh ihm in Anerkennung seiner Verdienste den Grad eines »Commandeur de la Légion d'honneur«.

Über die Ausstellung berichtete Witt fortlaufend in der »Chemischen Industrie«. Im folgenden Jahre wurden diese Schilderungen in nur wenig veränderter Form unter dem Titel: »Die chemische Industrie auf der Internationalen Weltausstellung zu Paris 1900« als selbständiges Werk veröffentlicht. In dem Vorworte bemerkt Witt: »Die unbestrittene Großartigkeit der Pariser Weltausstellung des Jahres 1900, der retrospektive Charakter, welcher derselben verliehen worden war, und die Reichhaltigkeit des dem Preisgericht von seiten der Aussteller zur Verfügung gestellten Materials lassen die Hoffnung gerechtfertigt erscheinen, daß auch der vorliegende Bericht ein mehr als vorübergehendes Interesse besitzen möge.« Diesen Worten kann man unbedingt beistimmen, wenn man den Wittschen Bericht heute wieder zur Hand nimmt.

Die prachtvolle Sammelausstellung der deutschen chemischen Industrie wurde auf Witts Veranlassung der Technischen Hochschule zu Charlottenburg zum Geschenk gemacht und in einem besonderen Gebäude in deren Garten untergebracht.

Im Jahre 1902 veröffentlichte Witt ein größeres Werk als Festschrift zum 25. Jubiläum des Vereins zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie Deutschlands unter dem Titel: »Die chemische Industrie des Deutschen Reiches im Beginne des 20. Jahrhunderts«. Es gibt ein meisterhaftes Bild der bedeutendsten chemischen Industrie der Welt und schildert in anregender Weise den gewaltigen Aufschwung, der sich auf allen Gebieten der angewandten Chemie im vergangenen Jahrhundert vollzogen hat. Eine Reihe von gemeinverständlichen, für eine Tageszeitung abgefaßten Berichten sind in gesammelter Form unter dem Namen »Pariser Ausstellungsbriefe« erschienen.

Mit der Frage der Ausbildung der Chemiker für die Technik, die selbstverständlich für den Fortbestand und die Weiterentwicklung der chemischen Industrie von grundlegender Bedeutung ist, hat Witt in seiner Eigenschaft als Professor an der Technischen Hochschule sich zu verschiedenen Malen eingehend beschäftigt. So finden wir in der »Chemischen Industrie« von 1896 eine in Gemeinschaft mit Professor Walter Hempel veröffentlichte Abhandlung: »Beiträge zur Beurteilung der Frage nach der Vorbildung der Chemiker für die Industrie«. Auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Dresden am 30. Mai 1905 hielt er einen Vortrag: »Über die Aus-

bildung der Chemiker für die Technik«. In der Chemiker-Zeitung (1914,, Nr. 48 u. 50, S. 509 u. 537) finden wir eine ausführliche Abhandlung: »Über die Ausbildung der Chemiker für die Technik«.

In dem Werke: »Das Unterrichtswesen im Deutschen Reich« endlich stammt der Abschnitt »Chemie« aus Witts Feder.

Bei jeder Gelegenheit hebt Witt hervor, daß die Chemie nicht als bloßer Broterwerb betrieben werden darf, daß der Chemiker, wenn er etwas leisten will, sich mit ganzer Seele seiner Wissenschaft hingeben muß, und daß das »Wissen« allein es nicht tut, daß es vom »Können« begleitet sein muß.

Nicht nur in der Chemie, sondern auch in den anderen Naturwissenschaften war Witt gründlich bewandert.

Schon auf der Schule hatte er sich mit Mikroskopie beschäftigt, und dank seiner großen manuellen Geschicklichkeit hatte er es bald in der Herstellung mikroskopischer Präparate zu einer wahren Meisterschaft gebracht.

Mit besonderer Vorliebe widmete er sich dem Studium der Diatomacaeen und hat über diese interessante Klasse von Pflänzchen verschiedenes veröffentlicht: Heliographische Tafeln nach Schmidt (Fol. Aschersleben); Die Diatomacaeen der Polycystinenkreide von Jérémie in Haiti, mit Truan y Luard (Berlin 1888); Die Diatomacaeen der Südsee, mit Graeffe, in den Publikationen des Godefroy-Museums in Hamburg; endlich war er Mitarbeiter an dem großen Atlas der Diatomacaeenkunde von Gründler, Janisch und Schmidt.

Das Mikroskopieren veranlaßte ihn auch, Untersuchungen über einige zu mikroskopischen Zwecken verwendete Harze (I. Über den Schellack, II. Über den Storax) auszuführen, welche in der Zeitschrift für wissenschaftliche Mikroskopie und für mikroskopische Technik (1888, Bd. 3, S. 196—206) veröffentlicht worden sind.

In den letzten Jahren seines Lebens brachte Witt der Orchideenkultur großes Interesse entgegen. Er hatte nicht nur Freude an den schönen und eigentümlichen Formen und an der Farbenpracht dieser interessanten Pflanzenklasse, sondern er betrieb ihre Züchtung, wie es bei seiner Veranlagung ja nicht anders zu erwarten war, in wissenschaftlichem Sinne. Unter anderem gelang es ihm, den Mechanismus der in der Natur sich abspielenden, bisher ganz rätselhaften Insektenbefruchtung der Cypripedien vollkommen aufzuklären. Die bezügliche Arbeit ist in der Zeitschrift »Orchis«, 4. Jahrg., 1910, H. 17 der »Gartenflora« erschienen.

Von Jugend auf hat Witt sich auch mit Vorliebe der Photographie gewidmet, und als Liebhaber-Photograph hat er in künstleri-

scher Beziehung geradezu Erstaunenswertes geleistet, was durch zahlreiche Auszeichnungen und Ernennungen zum Mitgliede der Schiedsgerichte auf Ausstellungen anerkannt wurde. Wie zu erwarten, hat er aber auch in diese Erholung bezweckende Tätigkeit seinen wissenschaftlichen Geist hineingetragen und manche zweckdienliche Verbesserung der Arbeitsmethoden erdacht. Ohne die Andresensche Entdeckung des Eikonogens zu kennen und vor der Veröffentlichung des bezüglichen Patentes, hatte auch er die Aminonaphtholsulfosäuren als Entwickler versucht und erst, nachdem er sich schon des Erfolges erfreut hatte, erfuhr er, daß ihm ein anderer zuvorgekommen war. Weiter hat er ein Verfahren zur Herstellung photographischer Silberhaloidgelatine-Emulsionen (D. R.-P. 151752 vom 15. Januar 1903) ausgearbeitet, das die Vorzüge der sauren Siedemulsion und die der ammoniakalischen Emulsion vereinigt und die Nachteile beider zum großen Teile vermeidet. Es besteht darin, daß man die das Reifen der Emulsion fördernde alkalische Reaktion nicht durch Ammoniak oder andere, für diesen Zweck bis jetzt vorgeschlagene Mittel, sondern durch Zusatz von Pyridin oder seinen Homologen und Analogen herbeiführt.

Bekanntlich hat man es in England zuerst verstanden, naturwissenschaftliche Fragen in allgemeinverständlicher Form zu behandeln, um so in dem großen Publikum Interesse an der Wissenschaft zu erwecken. Faraday, Tyndall, Huxley, Roscoe haben hier den Weg gewiesen. Die Zeitschrift »Nature«, die diesen Tendenzen huldigt, fehlt in keinem gebildeten englischen Hause.

»La Nature« befriedigt in Frankreich ein ähnliches Bedürfnis.

Von dem Wunsche beseelt, dem deutschen Volke etwas Ebenbürtiges zu bieten, gründete Witt im Jahr 1889 den »Prometheus«, und verstand es, eine Anzahl hervorragender Mitarbeiter für die neue Zeitschrift zu gewinnen. Was derselben aber hauptsächlich den Erfolg bahnte und sie allenthalben zu einem gern gesehenen Gaste machte, waren Witts eigene Aufsätze. Es ist natürlich hier nicht möglich, eine Aufzählung derselben vorzunehmen, aber hinweisen möchte ich doch auf die »Rundschauen«, die in fast jeder Nummer erschienen, und in denen die verschiedensten wissenschaftlichen und technischen Themata in leicht faßlicher, origineller und geistvoller Weise behandelt wurden. In jeder Rundschau findet man Belehrung und Anregung. Was Witt dort geleistet hat, ist geradezu staunenswert. Eine Anzahl der bedeutendsten dieser »Rundschauen« wurden später in Buchform unter dem Titel »Narthekion, nachdenkliche Betrachtungen eines Naturforschers« veröffentlicht (Berlin, Verlag von Mückenberger). Drei Bände sind bis jetzt erschienen. Im Jahre 1912 trat Witt von der Leitung des Prometheus zurück.

Witt war ein in jeder Beziehung hochbegabter Mann. Wie schon erwähnt, beherrschte er, außer dem Deutschen, vollkommen in Wort und Schrift das Französische und das Englische, erinnerte sich auch noch von seiner Jugend her des Russischen. Die Schriftsteller dieser Nationen waren ihm alle vertraut, und auch in der Literatur der alten Sprachen war er wohl bewandert, wenngleich er das Gymnasium, dessen grammatikalisch-pedantische Lehrweise ihm nicht zusagte, vor Abschluß verlassen hatte, um in die mehr den Naturwissenschaften gewidmete Industrieschule überzutreten. Manche sind auch heute noch der Ansicht, daß nur der neun Jahre lang mit lateinischer und griechischer Grammatik gefütterte Schüler im späteren Leben ein gutes Deutsch zu schreiben imstande sei. Witt ist ein glänzendes Beispiel gegen diesen Glaubensartikel, ebenso wie Liebig und A. W. Hofmann, die, wie von ihren Schulkameraden berichtet wurde, auf dem Gymnasium nichts weniger als Wunderknaben waren.

Über Witts Stil, sowohl in seinen rein wissenschaftlichen Abhandlungen, als auch in seinen Reden und in den zusammenfassenden Vorträgen, die er auf Kongressen, in Versammlungen und Vereinen hielt, herrscht nur ein Urteil der allgemeinen Bewunderung. Die Art und Weise, wie er im Prometheus naturwissenschaftliche Tatsachen und Probleme dem Laienpublikum zugänglich machte, ist für derartige Veröffentlichungen vorbildlich.

»Die Schreibweise Witts, sagt ebenfalls Dr. Ephraim, macht ihn »zu einem der ersten Stilisten Deutschlands. Es ist eine Verkennung »der künstlerischen Schöpfung, wenn man den Literaten im ästheti»schen Sinne nur bei dem Dichter sucht. Im gleichen Sinne, wie »man z. B. Mommsen oder Treitschke zu den besten Stilisten »Deutschlands zählt, darf man auch die krystallklaren, feingeschliffenen »Sätze Witts nicht vergessen.«

In zahlreichen Köpfen hat er sicher das Interesse an den Naturwissenschaften erweckt, und mancher junge Mann ist gewiß von ihm angeregt worden, sich deren Studium zu widmen.

In der rein erzählenden und beschreibenden Literatur war er ein Meister; hierfür zeugen seine Reiseskizzen aus den Karpathen (1889), die Berichte über seine Reise nach Amerika und zur Columbischen Weltausstellung (1893), sowie die Pariser Weltausstellungsbriefe (1900).

Auch der Dichtkunst war er nicht abhold; für studentische Versammlungen in Zürich und sonstige festliche Gelegenheiten hat er manche Gedichte und auch kleine Theaterstückchen verfaßt, die über dem Niveau des gewöhnlich bei solchen Anlässen Gebotenen stehen. Im Jahr 1886 fand die Deutsche Naturforscher-Versammlung in Berlin

statt. Die dortigen Chemiker luden dabei ihre auswärtigen Kollegen zu einer Sitzung der »Durstigen chemischen Gesellschaft« ein, über welche in einem »Hefte 20«[1]) des Jahrganges 1886 berichtet wird. (Die Berichte erschienen jährlich in 19 Heften.)

---

[1]) Zur Erbauung der jungen Generation, der dies »Heft 20« im allgemeinen nicht bekannt sein dürfte, sei hier daraus das von Witt verfaßte Lied der »Sittenkommission« (der damals gerade ernannten Publikationskommission der Berichte) wiedergegeben:

I.

Für solche, welche die drei Seiten,
Die wir gestatten, überschreiten,
Für solche, welche stets krakeelen
Und fettgedruckte Schriftart wählen,
Für solche, die in ihrer Rede,
Persönlich, injuriös und schnöde:
Für solche zum verdienten Lohn
Wählt aus des Vorstands Mitten
Man eine Sitten-
Eine Sittenkommission.

II.

Wer statt uns kurz nur zu berichten,
Erzählt langatmige Geschichten,
Wer sich ergeht in Diskussionen
Dubioser Konstitutionen,
Wer ohne Zweck und Ziele endlich
Wird mathematisch unverständlich,
Dem wird ohn' Gnade und Pardon
Sein Werk beschnitten
Von der Sitten-
Von der Sittenkommission.

III.

Wer Siedepunkts- und Schmelzpunktszahlen
Bestimmt auf zwanzig Dezimalen,
Wer statt die Wissenschaft recht kräftig
Zu fördern, stets pikiert und heftig
»Zur Abwehr« nur versteht zu schreiben,
Wer stets sich will an andren reiben,
Dem liest im allerstrengsten Ton
Die Leviten
Unsre Sitten-
Unsre Sittenkommission.

IV.

Wer seiner Phantasie die Flügel
Nicht schneidet, ohne Ziel und Zügel
Aus kritischen Versuchs-Regionen
Sich aufschwingt zu der Dichtkunst-Zonen,
Wer stets Unglaubliches erfindet
Und mit Trompetenschall verkündet,
Vor dem soll ganz besonders schon
Uns streng behüten
Unsre Sitten-
Unsre Sittenkommission.

Nur die, die auf den höchsten Thronen
Der Weisheit sitzen, soll man schonen,
Sie mögen ungeniert verkünden
So viel, als sie für gut befinden;
Man soll an ihres gentes Walten
Sich jeglicher Kritik enthalten!
Sie sterben, frei von Restriktion,
Ganz unbestritten
Selbst vor der Sitten-
Vor der Sittenkommission.

Witt war einer der Hauptredakteure dieser humorvollen Produktion, die die Teilnehmer auch jetzt noch mit Vergnügen durchblättern, wenn sie diesen zufällig einmal wieder in die Hände fällt.

Erholung von seinen vielseitigen und anstrengenden Arbeiten suchte Witt gern auf Reisen, die teils mit dem einen oder anderen Freunde, teils nach seiner Verheiratung mit seiner Familie unternommen wurden. Der längeren und größeren Reisen nach Nord-Amerika, zum Besuche der Ausstellung in Chicago, und nach Paris zur Weltausstellung wurde schon gedacht. Während der Londoner Periode war er mehrfach nach Nord-Frankreich und Lyon gegangen, um den dortigen Färbern seine Azofarbstoffe selbst vorzulegen und ihnen so den Eingang in die Praxis zu erleichtern. Auch der Pariser Ausstellung von 1878 stattete er einen längeren Besuch ab. Bei dieser Gelegenheit knüpfte er dann auch freundschaftliche Beziehungen mit französischen Chemikern und Technikern an.

Eine sehr interessante Reise nach Ungarn und Siebenbürgen unternahm er 1888 mit Paul von Schoeller, dem Wiener Großindustriellen, mit dem er sich als Student in Zürich intim befreundet hatte.

Die Erinnerung hieran wurde in einem 1889 bei Mückenberger in Berlin erschienenen Büchlein »Reiseskizzen aus den Südkarpathen« niedergelegt, worin Land und Leute in anschaulicher Weise geschildert werden. Witt erweist sich hier, wo es sich nicht mehr um fachwissenschaftliche oder technische Dinge handelt, ebenfalls als ein Meister der Sprache.

Mit Schoeller wurde dann in einem der folgenden Jahre auch Konstantinopel besucht.

Auch mit mir hat Witt eine Anzahl Reisen gemeinschaftlich unternommen: so waren wir zusammen auf den Naturforscher-Versammlungen in Berlin, Baden-Baden, Manchester, Berlin usw. Die erste unserer Reisen, die Breslauer, ist mir stets eine liebe Erinnerung geblieben. Es war im Jahr 1874; wir beide, noch junge Studenten, hatten damals zuerst Gelegenheit, mit den hervorragenden Vertretern unserer Wissenschaft, von denen wir im Kolleg und im Laboratorium gehört hatten, in persönliche Beziehung zu treten und unsere Erstlingsarbeiten in größerem Kreise vorzulegen. Witt teilte damals seine Beobachtungen über die Croissant-Bretonnièreschen Schwefelfarbstoffe mit, die allgemeines Interesse erregten.

An Anerkennung seiner vielseitigen Leistungen und Verdienste hat es Witt nicht gefehlt.

Auf der Pariser Ausstellung von 1878 wurden seine Verdienste um die Farbstoffindustrie dadurch anerkannt, daß der Firma Wil-

liams, Thomas & Dower die goldene Medaille und ihm selbst die silberne »Mitarbeiter-Medaille« zuerkannt wurde. Er stand damals erst im 25. Jahre.

Wir haben schon gesehen, daß er später an den zwei großen Weltausstellungen in Chicago und Paris als Preisrichter tätig war.

Die Société Industrielle in Mülhausen und die Royal Institution in London erwählten ihn zum Ehrenmitgliede.

Schon in den ersten Jahren seines Berliner Aufenthaltes wurde er in den Vorstand der Deutschen Chemischen Gesellschaft berufen und 1909 dort zum Präsidenten gewählt. Im Jahre 1914 wurde er Vize-Präsident des Vereines zur Beförderung des Gewerbfleißes. Im Jahre 1897 erhielt er die Medaille zur Erinnerung an Kaiser Wilhelm den Großen. Nachdem er für das Jahr 1897—1898 zum Rektor der Technischen Hochschule erwählt worden war, wurde ihm bald darauf der Titel eines Geheimen Regierungsrates und der Rote-Adler-Orden 4. Klasse zuerteilt. Später erhielt er dann die 3. Klasse desselben Ordens mit der Schleife und 1911 den Kronenorden zweiter Klasse.

Daß er nach der Pariser Ausstellung zum »Commandeur de la Légion d'Honneur« ernannt wurde, haben wir bereits erwähnt. Von weiteren ausländischen Ehrenzeichen besaß er noch das Komthur-Kreuz des Österreichischen Franz-Joseph-Ordens mit dem Stern und den Grad eines »Commendatore della Corona d'Italia«.

Der 60. Geburtstag Witts, am 31. März 1913, gab Witts Freunden, Schülern und Fachgenossen Gelegenheit, ihren Gefühlen der Feundschaft, Dankbarkeit und Wertschätzung Ausdruck zu geben. Eine goldene, von Künstlerhand ausgeführte Plakette, die seine Züge in wunderbar sprechender Ähnlichkeit zeigte, wurde ihm überreicht, und Ansprachen wurden gehalten von den Herren Will, damaligem Präsidenten der Deutschen Chemischen Gesellschaft, Kraemer vom Verein zur Wahrung der Interessen der Chemischen Industrie Deutschlands, Treadwell, ehemaligem Schüler und derzeitigem Assistenten an der Technischen Hochschule, und anderen noch, in welchen die hervorragenden Verdienste des Jubilars gebührend gewürdigt wurden.

Die Ansprache Treadwells möge hier wiedergegeben werden, denn sie zeigt am besten, wie Witts Schüler über ihren Meister denken.

»Hochverehrter Herr Geheimrat! Gestatten Sie mir, im Namen der Assistenten und Schüler einige kurze Worte an Sie zu richten. In Gedanken sind heute all Ihre Mitarbeiter und Schüler bei Ihnen, um in aufrichtiger Freude Ihren 60. Geburtstag mitzufeiern. Indem wir uns mitfreuen, erfüllt uns vor allem das Gefühl der größten Dankbarkeit Ihnen gegenüber. Lassen Sie mich

bitte in kurzen Worten nur das berühren, was uns Mitarbeiter und Schüler so unmittelbar an Sie fesselt.

»Sie haben den Aufschwung der chemischen Technik von den gewaltigen Fortschritten der 70er Jahre an mit dem größten Interesse miterlebt, durch bedeutende eigene Arbeiten gefördert. Sie haben den ganzen Entwicklungsgang früh mit seltener Klarheit erkannt und sogar in wichtigen Phasen weit vorausgeahnt. Diese seltene Gabe, hineinzusehen in das organische Wachstum der chemischen Technik, es zu fühlen, verleiht Ihrem Vortrag den unersetzlichen Wert des Erlebten, Sie geben uns eine moderne chemische Technologie, nicht Beschreibung nur, sondern ein nach allen Richtungen durchdachtes System, meisterhaft vorgetragen. Dem Hörer wird dabei ein Anschauungsmaterial vor Augen geführt, so reichhaltig und vortrefflich in der Wahl, wie es wohl nur an ganz wenigen Plätzen der Erde zusammengetragen und geordnet ist. Kennzeichnend für Ihre souveräne Beherrschung des Stoffes ist es, daß Sie neben aller Institutsarbeit immer wieder Zeit finden, ausgewählte Kapitel einem weiteren Hörerkreis gemeinverständlich vorzutragen. Nicht minder erfolgreich haben Sie die Institutsarbeit gefördert. Lediglich nach Ihren eigenen Plänen ist das Techn. Chem. Institut der Charlottenburger Hochschule gebaut worden, ein Musterlaboratorium, das sich mit all seinen Einrichtungen stets auf das glänzendste bewährt hat und seit seinem Bestehen einer großen Anzahl von Neugründungen zum genauen Vorbild diente. Ihre wissenschaftlichen Arbeiten sind uns ein leuchtendes Vorbild. Wir bewundern Ihr umfassendes Wissen. Weit über rein chemische Betrachtungsweise hinausgehend, haben Sie die Natur nach allen Richtungen denkend und forschend durchschweift und dabei eine moderne und bedeutende Weltanschauung erkämpft. Die Existenz der Materie ist für Sie Quelle der Weisheit geworden, Schlüssel zu den geheimen Wundern des eigenen Ich.

»Möge es Ihnen hochverehrter Herr Geheimrat noch recht lange vergönnt sein, weiterzuforschen und die Früchte Ihres reichen Lebenswerkes in voller Kraft und Gesundheit zu genießen, das ist heute unser herzlicher Glückwunsch«.

Am Abend des Jubeltages fand dann in Witts stets gastlichem Hause, unter Mitwirkung seiner liebenswürdigen Gattin, seiner Schwester, Frau Sommerhoff und seiner Kinder, ein herzlicher Empfang seiner zahlreichen Freunde statt, an den alle, denen es gegeben war, gegenwärtig zu sein, jetzt mit wehmütiger Rührung zurückdenken. Wer hätte damals geahnt, daß der Gefeierte, für den wir noch eine lange segensreiche Laufbahn nicht nur von Herzen wünschten, sondern mit Sicherheit voraussagen zu können glaubten, uns so bald entrissen werden sollte!

In gesundheitlicher Beziehung hatte Witt sich im allgemeinen nicht zu beklagen, und längere oder schwere Krankheiten hat er nicht durchzumachen gehabt. Er war freilich von einer selbst für seine ungewöhnliche Größe etwas starken Korpulenz und machte sich auch

unter Umständen über den Zustand seines Herzens Sorge. Aus diesem Grunde hatte er seit längeren Jahren die Gewohnheit, im Sommer einige Wochen in Kissingen zur Kur zu verbringen. Er kam von dort immer erfrischt und gestärkt wieder zurück und stand bis zum letzten Tage auf der vollen Höhe seiner Arbeitskraft und Intelligenz. Am 22. März 1915, obgleich an Erkältung und Grippe leidend, war er doch noch in die Sitzung der Deutschen Chemischen Gesellschaft gekommen, um einen Vortrag über Naphthalinsulfosäuren zu halten. Man sah ihm an, daß er angegriffen war, aber niemand ahnte, daß er seinem Ende so nahe stände. In derselben Nacht brachte ein Herzschlag sein an Arbeit und Erfolgen reiches Leben zum Abschluß. Ein schöner, aber leider zu frühzeitiger Tod, denn er hatte das 62. Lebensjahr noch nicht ganz vollendet.

Unter großer Beteiligung von Freunden, Verehrern und Fachgenossen, sowie von Vertretern des Kultusministeriums, der chemischen Vereine und der großen chemischen Fabriken fand am 26. März in Westend, in dem Heim des Verstorbenen, eine stimmungsvolle Trauerfeier statt, und am folgenden Tage wurde seine sterbliche Hülle im Krematorium zu Dresden den Flammen überliefert.

Witts wissenschaftliche Arbeiten werden ihm ein dauerndes Andenken unter seinen Fachgenossen sichern, und seine Persönlichkeit wird seiner Familie, seinen Freunden und seinen Schülern unvergeßlich bleiben.

Zu früh ist er von uns geschieden, aber ein Trost muß es uns sein, daß er die Gebrechen der Alten nicht gekannt hat, daß er bis zum letzten Augenblick in voller Kraft und Schaffensfreudigkeit hat wirken können.

Witts Tätigkeit hat sich über zahlreiche Gebiete der organischen sowohl als auch der anorganischen Chemie erstreckt. Seine Arbeiten lassen sich in eine Anzahl Gruppen einteilen, die jetzt etwas eingehender besprochen werden sollen. Manches ist schon im Vorhergehenden gestreift worden und braucht deshalb nur kurze Erwähnung zu finden. Bei jeder Gruppe bedeuten die Zahlen die Nummern des Verzeichnisses der Wittschen Abhandlungen, das sich am Ende dieser Biographie befindet.

Theorie der Farbstoffe und der Färberei.

Literatur Nr. 9, 10. Außerdem: Artikel »Anilinfarben« und »Färbung« in Enzyklopädie der mikroskopischen Technik (Verlag von Urban und Schwarzenberg in Wien und Berlin). »Zur Theorie des Färbeprozesses«. Lehnes Färberzeitung 1890/91, Nr. 1. »Recent developpement in Colouring Matters«. Vortrag, gehalten in der Royal Institution in London am 21. März 1902.

Die einzige über die Theorie der Farbstoffe vor dem Jahre 1876 veröffentlichte Arbeit war die berühmte Abhandlung von Graebe und Liebermann: »Über den Zusammenhang von Molekularkonstitution und Farbe bei organischen Verbindungen«, welche sich auf die Arbeiten Graebes über die Chinone und diejenigen von Graebe und Liebermann über die Anthrachinonfarbstoffe stützt, und schon im Kern die Chinontheorie der Farbstoffe trägt[1]). Sie gipfelt in folgenden Ausführungen:

Gefärbte Körper werden durch Wasserstoffzufuhr farblos; sie nehmen im allgemeinen Wasserstoff auf, nur bei Nitroso- und Nitrokörpern wird Sauerstoff durch Wasserstoff ersetzt. Dem gefärbten Chinon ($C_6H_4O_2$) entspricht das farblose Hydrochinon ($C_6H_6O_2$), der Rosolsäure ($C_{20}H_{16}O_3$) die Leuko-rosolsäure ($C_{20}H_{18}O_3$), dem Rosanilin ($C_{20}H_{19}N_3$) das Leukanilin ($C_{20}H_{21}N_3$), dem Indigoblau ($C_{16}H_{10}N_2O_2$) das Indigoweiß ($C_{16}H_{12}N_2O_2$), dem Azobenzol ($C_{12}H_{10}N_2$) das Hydrazobenzol ($C_{12}H_{12}N_2$) usw. Bei allen diesen Verbindungen ist in der gefärbten Form der Zusammenschluß der Atome ein innigerer. Ebenso scheint auch bei den Nitrokörpern die Farbe durch die innige Aneinanderlagerung von Stickstoff und Sauerstoff bedingt zu sein. — Diese Ansichten haben sich bekanntlich bis auf den heutigen Tag als durchaus richtig erwiesen.

Witt sucht in seiner, im Februar 1876 der Deutschen Chemischen Gesellschaft vorgelegten Arbeit: »Zur Kenntnis des Baues und der Bildung gefärbter Kohlenstoffverbindungen« der Ursache der Färbung und des Färbevermögens näher zu treten, und stellt auf Grund der Betrachtung der bekannten Tatsachen und eigener Versuche die folgenden drei Thesen auf: 1. Die Farbstoffnatur aromatischer Körper ist bedingt durch die gleichzeitige Anwesenheit einer farbstoffgebenden und einer salzbildenden Gruppe. Die erstere wird als Chromophor bezeichnet; ein Körper, der ein Chromophor enthält, ist dadurch aber noch nicht gefärbt, sondern im Gegenteil meist farblos, erst durch den weiteren Eintritt der salzbildenden Gruppe wird er zum Farbstoff. Aus diesem Grunde hat dann Witt später diese salzbildenden Gruppen als Auxochrome bezeichnet. 2. Das Chromophor äußert seinen farbstofferzeugenden Einfluß mehr in den salzartigen Verbindungen der Farbstoffe, als wenn diese in freiem Zustande sich befinden. 3. Von zwei im übrigen gleichgebauten Farbstoffen ist derjenige der bessere, dessen Salze beständiger sind.

Diese drei Sätze, wenn sie auch in einzelnen Punkten nicht scharf präzisiert sind und in der einen oder anderen Richtung der Ergänzung

---

[1]) B. 1, 106 [1868].

bezw. Berichtigung bedürfen, bilden zweifellos die Grundlage der noch heute das ganze Farbstoffgebiet beherrschenden Theorie, die die größten Dienste geleistet hat, nicht nur zur Klassifikation des bis ins Ungeheuere angewachsenen Materials, sondern auch zur Auffindung immer neuer Klassen von gefärbten und färbenden Körpern.

Des weiteren wird in der Abhandlung darauf hingewiesen, daß die salzbildenden Gruppen Amid und Hydroxyl mit den Chromogenen stets parallele Reihen von Farbstoffen bilden; den amidierten Azobenzolen entsprechen die hydroxylierten, dem Rosanilin die Rosolsäure usw. Es wird schon hervorgehoben, daß auch dem Fluorescein ein amidiertes Derivat entsprechen müsse, und somit die Existenz der erst 1887 von Ceresole entdeckten Rhodamins vorausgesagt. Witt schließt seine Abhandlung mit den Worten: »Ich kann mir nicht verhehlen, daß meine Erklärung vielfach ungenügend ist. So ist es mir namentlich bis jetzt nicht möglich gewesen, irgendwelchen Schluß zu ziehen, welche Gruppen geeignet sind, als Chromophore zu wirken. Ihr Zweck wäre erreicht, wenn es mir gelänge, auch andere Chemiker zur Untersuchung dieser für Wissenschaft und Technik gleich wichtigen Frage anzuregen.«

Wenn man bedenkt, daß Witt, als er diese Abhandlung schrieb, das 23. Lebensjahr noch nicht vollendet hatte, so kann man nicht umhin, seinem Scharfblick, den man wohl ohne Übertreibung als genial bezeichnen darf, die höchste Anerkennung zu zollen.

25 Jahre später faßt Witt seine inzwischen weiter entwickelten und gereiften Anschauungen in einem Artikel der »Enzyklopädie der mikroskopischen Technik« in folgenden Worten zusammen:

»Alle Farbstoffe sind Abkömmlinge von Kohlenwasserstoffen, und eine überwältigende Mehrheit derselben sind Derivate von Kohlenwasserstoffen der aromatischen Reihe. Fast alle diese Kohlenwasserstoffe sind an sich farblose Körper, erst in neuerer Zeit sind einige von Haus aus farbige Kohlenwasserstoffe bekannt geworden, welche letzteren an sich schon einen solchen Bau besitzen, daß sie ohne weiteres zu den sogleich zu erwähnenden Chromogenen gehören.

Die Farbstoffnatur des Abkömmlings eines aromatischen Kohlenwasserstoffes ist an das gleichzeitige Vorhandensein zweier eigenartiger Atomkomplexe im Molekül desselben gebunden, welche als »chromophore« und »auxochrome« Gruppen bezeichnet werden.

Die chromophoren Atomkomplexe sind solche, welche erfahrungsgemäß überall da, wo sie auftreten, Farbstoffbildung veranlassen. Ihr Eintritt in einen Kohlenwasserstoff macht diesen allerdings noch nicht zum Farbstoff, wohl aber zum Chromogen, d. h. zu einer Substanz, welcher man nur noch die auxochrome Gruppe einzufügen braucht, um

sofort die Farbstoffnatur des Körpers in Erscheinung treten zu lassen. In den Chromogenen ist somit der Farbstoffcharakter latent vorhanden. Diese Tatsache macht sich mitunter durch eine mäßige Eigenfärbung der Chromogene bemerkbar, doch ist dies nicht immer der Fall. Man kennt bis jetzt einige zwanzig chromophore Gruppen, und es unterliegt keinem Zweifel, daß die Zahl derselben in dem weiteren Verlauf der chemischen Forschung noch vergrößert werden wird. Das Gesetz der Chromophorie ist ausnahmslos, d. h. es ist kein Fall bekannt, in welchem eine Substanz, welche eine der als chromophor erkannten Gruppen mit Sicherheit enthält, sich nicht als ein Chromogen erwiesen hätte. Mit Recht sind daher die chromophoren Gruppen als Einteilungsmerkmal für die Farbstoffe adoptiert worden. Während ältere Veröffentlichungen über Farbstoffe dieselben nach dem rein zufälligen Merkmale der Nuancen klassifizieren, unterscheiden die heutigen Lehrbücher dieses Gegenstandes eine Reihe von natürlichen Farbstoff-Familien, deren Angehörige jeweilig eine und dieselbe chromophore Gruppe enthalten.

Die auxochrome Gruppe verwandelt durch ihren Eintritt in das Molekül eines Chromogens dieses letztere in einen Farbstoff. Allen auxochromen Gruppen ohne Ausnahme kommt die Fähigkeit zu, den bei den Chromogenen gewöhnlich vorhandenen neutralen Charakter zu stören und sie in Substanzen von entweder basischem oder saurem Charakter zu verwandeln. Bei der ersten Aufstellung der Wittschen Farbstofftheorie wurde die Annahme gemacht, daß in dieser Fähigkeit allein die Wirkung der auxochromen Gruppen begründet sei, diese letztere wurde daher nicht als solche besonders bezeichnet, sondern es wurde lediglich der Eintritt einer salzbildenden Gruppe in das Molekül des Chromogens gefordert, um dieses zum Farbstoff zu machen. Weitere Forschungen haben indessen gezeigt, daß die Fähigkeit der Salzbildung keineswegs zusammenfällt mit der Fähigkeit der Entwicklung der latenten Farbstoffeigenschaften eines Chromogens. Diese Erkenntnis führte zur Aufstellung des Begriffes der Auxochromie, welche bei verschiedenen salzbildenden Gruppen in verschiedenem Maße entwickelt ist. Als am stärksten auxochrom haben sich die phenolische Hydroxylgruppe, .OH, und die Amidogruppe, $.NH_2$, erwiesen. Die auxochromen Eigenschaften der letzteren werden nicht verändert, in vielen Fällen sogar erhöht dadurch, daß die in ihr enthaltenen Wasserstoffatome durch organische Radikale ersetzt werden. Dagegen wirkt der Übergang der Amidogruppe in die Ammoniumgruppe, soweit derselbe nicht durch Halogenwasserstoff, sondern durch die Anlagerung von Halogenalkylen herbeigeführt wird, völlig vernichtend auf die auxochromen

Eigenschaften. Gewisse andere, stark salzbildende Gruppen, wie z. B. die Sulfoxylgruppe, $.SO_3H$, die Carboxylgruppe, $.COOH$, die Sulfamidgruppe, $.SO_2.NH.$, sind als schwach auxochrom zu bezeichnen. Die auxochromen Eigenschafteu aller salzbildenden Gruppen ohne Ausnahme können dadurch latent gemacht werden, daß man sie in einer Weise beeinflußt, welche ihre Fähigkeit, Salze zu bilden, aufhebt. So wird z. B. die Amidogruppe auxochrom unwirksam durch Acetylierung, bei der Hydroxylgruppe geschieht das Gleiche durch Ätherbildung oder Veresterung. Der verschiedene Grad der Auxochromie aller dieser Gruppen scheint eine direkte Funktion ihrer Ionisationsfähigkeit zu sein, d. h. ein Farbstoff wird in um so höherem Grade seine Farbstoffnatur geltend machen, je mehr er die Neigung besitzt, in seinen Lösungen sich zu dissoziieren. Dies ist ohne weiteres begreiflich, wenn man den Charakter des Färbeprozesses in Betracht zieht.

Sowohl für die chromophoren, wie für die auxochromen Gruppen gilt die Regel, daß sie sich häufen lassen, d. h. es ist keineswegs notwendig, daß sie nur ein einziges Mal in dem Molekül des Farbstoffes vorhanden seien, es kann vielmehr durch ihr mehrmaliges gleichzeitiges Auftreten sehr häufig eine erhebliche Verbesserung der färberischen Eigenschaften eines Farbstoffes herbeigeführt werden. Im allgemeinen aber gilt die Regel, daß die gehäuften chromophoren und auxochromen Gruppen gleicher Art sein müssen; das gleichzeitige Auftreten verschiedener derartiger Gruppen führt mitunter zu einer Herabsetzung der Farbstoffnatur. Es sind sehr wenige Farbstoffe bekannt, in denen verschiedene chromophore Gruppen gleichzeitig vorhanden sind, dagegen bildet die gleichzeitige Einführung verschiedener auxochromer Gruppen eines der wichtigsten Hilfsmittel der Farbensynthese zur Herbeiführung feinerer Modifikationen in den Eigenschaften der dargestellten Farbstoffe.

Zu der Theorie der Färbung, d. h. der Befestigung der gefärbten Körper auf der Gespinstfaser, hat Witt ebenfalls einen wichtigen Beitrag geliefert. Seit man begann, sich mit diesem Problem zu beschäftigen, standen sich stets zwei grundverschiedene Ansichten gegenüber. Einige Forscher betrachteten die Färbevorgänge als rein mechanische Phänomene, analog der Absorption der gefärbten Körper durch Tierkohle, Kieselgur oder sonstige pulverige Substanzen, andere dagegen waren der Meinung, daß die Färbungen auf chemischen Reaktionen zwischen dem Farbstoffe und dem Substrate beruhen, und daß demnach das Färben als ein chemischer Prozeß zu betrachten sei. Hören wir ihn selbst darüber:

»Im Jahre 1890 trat Otto N. Witt mit einer neuen Erklärung des Färbeprozesses auf, welche vielfach diskutiert worden ist und eine große Anzahl von Anhängern gewonnen hat, da sie in ihrer Anwendung jedenfalls nicht so schwerwiegenden Bedenken begegnet wie die geschilderten älteren Anschauungen und außerdem den Vorzug bietet, daß sie sich in gleichmäßiger Weise auf alle substantiven Färbungen ohne Rücksicht auf die Substanz der Faser anwenden läßt. Die Theorie kann als »Lösungstheorie« bezeichnet werden, sie faßt den Färbeprozeß als einen chemischen Vorgang auf und sieht in der gefärbten Substanz eine chemische Verbindung, jedoch nicht nach den Molekularverhältnissen, sondern nach schwankenden Verhältnissen, genau so wie sie beim Zustandekommen irgend welcher Lösungen obwalten. Die gefärbte Faser wird als starre Lösung des Farbstoffes in der Substanz der Faser charakterisiert und vollständig in Parallele gestellt mit gefärbten Gläsern und anderen Objekten, für welche die Natur als starre Lösungen anerkannt ist. Witt hebt ganz besonders hervor, daß die Betrachtung der gefärbten Faser als starre Lösung zeitlich etwa zusammenfällt mit der Einführung des Begriffes der starren Lösung in die physikalische Chemie oder eher der Einführung dieses Begriffes noch etwas vorauseilt.

Im Sinne der Wittschen Lösungstheorie spielt sich der Prozeß der substantiven Färbung in nachfolgender Weise ab: Der Farbstoff wird der Faser in Form einer wäßrigen Lösung dargeboten. Die Substanzen aller bekannten Fasern sind Kolloide; sie sind daher imstande, Lösungen zu bilden. Zwischen der Faser und der Lösung des Färbebades beginnt im Augenblick der Berührung das Spiel der Osmose. Durch dialytische Wirkung werden fortwährend Moleküle des Farbstoffes in das Innere der Faser getragen. In allen Fällen nun, wo die Löslichkeit des Farbstoffes in Wasser und in der Substanz der Faser annähernd die gleiche ist, wird sich bald ein Gleichgewicht zwischen Faser und Farbbad einstellen, bei welchem ein gegebenes Volum der Faser etwa dieselbe Menge von Farbstoff enthält wie das gleiche Volum des Färbebades. Sobald dieses Gleichgewicht erreicht ist, wandern fortdauernd ungefähr ebenso viele Moleküle des Farbstoffes aus der Faser in das Färbebad wie aus dem Färbebad in die Faser, in einem solchen Falle wird irgend welche Intensität der Färbung nicht erreicht werden können. Die aus dem Färbebad herausgenommene und mit Wasser leicht abgespülte Faser wird eine blasse Färbung zeigen, welche aber bei andauerndem Verweilen in reinem, namentlich in fließendem Wasser vollkommen verschwinden wird. Ganz anders gestalten sich die Verhältnisse wenn die Löslichkeit des Farbstoffes in der Substanz der Faser erheblich größer ist als seine Löslichkeit in dem Wasser des Farbbades. In diesem Falle werden naturgemäß stets weniger Moleküle Farbstoff aus der Faser ins Bad als aus dem Bade in die Faser wandern. Das Resultat ist eine fortdauernde und der Zeit proportionale Zunahme der Intensität der Färbung der Faser im Vergleich zur Intensität der Färbung des Bades. Ist die Löslichkeitsdifferenz außerordentlich groß, so kann schließlich auch die Menge des von der Faser aufgenommenen Farbstoffes im Vergleich zu der Menge des in dem Bade zurückgebliebenen unendlich groß werden. In diesem Falle sagt der Färber, der Farbstoff »ziehe aus dem Bade

vollständig aus«. Ganz analog dem Grade des Ausziehens ist die Waschechtheit der Faser, d. h. ihr Verhalten bei dem auf das Färben folgende Waschen mit reinem Wasser. Es gibt kaum irgend welche vollkommen substantive Färbung, welche beim andauernden Waschen mit Wasser nicht etwas »blutet«, d. h. ein wenig von dem vorhandenen Farbstoff an das Wasser wieder abgibt. Aber bei sehr waschechten Färbungen ist die Menge des an das Waschwasser abgegebenen Farbstoffes außerordentlich klein, weil eben die Löslichkeitsdifferenz zwischen Faser und Wasser außerordentlich groß ist.

Die Erklärung des Färbeprozesses als Lösungserscheinung stößt bei vielen Personen auf die Schwierigkeit, sich an den Begriff der starren Lösung zu gewöhnen, was sehr natürlich ist, da dieser Begriff ein neu geschaffener ist. Als vermittelnde Brücke ist von dem Urheber der Lösungstheorie der Vergleich mit der Theorie der Ausschüttelung herangezogen worden, bei welcher zwei mit einander nicht mischbare Lösungsmittel (z. B. Wasser und Äther) um den Besitz einer in beiden löslichen Substanz (z. B. Resorcin) kämpfen. Auch bei diesem Prozesse tritt, lediglich durch osmotische Wirkung, ein Gleichgewichtszustand ein. welcher die gelöste Substanz zwischen beiden Lösungsmitteln proportional ihrer verschiedenen Löslichkeit in derselben und proportional dem Mengenverhältnis der beiden Lösungsmittel verteilt. Es ist zur Genüge bekannt, daß auch bei der Ausschüttelung die in beiden Lösungsmitteln lösliche Substanz selten vollständig nur in ein Lösungsmittel übergeht. Durch Wiederholung der Ausschüttelung mit immer neuen Mengen desjenigen Lösungsmittels, in welchem die gelöste Substanz leichter löslich ist, kann schließlich die Menge der in dem anderen Lösungsmittel zurückbleibenden gelösten Substanz unendlich klein gemacht werden. Im völlig gleichen Sinne pflegt der Färber die Färbebäder, welche zur Herstellung einer Färbung bereits gedient haben, mit neuen Mengen zu färbender Faser zu beschicken, um ihnen den von der ersten Färbung noch unvermeidlich anhaftenden Farbstoff möglichst vollständig zu entziehen. Sehr häufig wird sogar noch ein dritter oder vierter »Nachzug« veranstaltet. Bei Farbstoffen, welche nicht gut ausziehen, d. h. deren Löslichkeit in der Faser nicht sehr viel größer ist als im Wasser des Färbebades, wird aus dem gleichen Grunde das Färbebad sogar fortdauernd weiter benutzt und immer nur durch Ersatz des verdampfenden Wassers und des von der Faser aufgenommenen Farbstoffes auf die ursprüngliche Konzentration gebracht«.

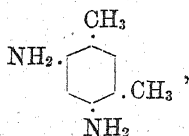
Auch auf dem Gebiete der Farbstoffanalyse hat Witt sich erfolgreich betätigt. Sein »Versuch einer qualitativen Analyse der im Handel vorkommenden Farbstoffe«, der in der »Chemischen Industrie« Jahrgang 1886, Heft 1 erschienen ist, war die erste in dieser Richtung ausgeführte Untersuchung und hat den späteren Arbeitern auf diesem hochwichtigen Gebiete den Weg gezeigt und geebnet.

Azoverbindungen.

Literatur: 12, 13, 16, 20, 31, 34, 64, 68, 69, 72, 80, 81, 101, 102. — 75, 82, 83. — D. R.-P. 26012, Ch. Zt. **1913**, Nr. 69, S. 697. Lehnes Färber-Ztg., Bd. **24**, S. 273 [1913].

Der Anteil Witts an der Begründung der Industrie der Azofarbstoffe ist weiter oben ausführlich besprochen worden. Es sollen also hier nur die wissenschaftlichen Arbeiten und diejenigen technischen Untersuchungen bezw. Erfindungen besprochen werden, die vorher keine Erwähnung gefunden haben.

Es ist selbstverständlich, daß Witt das Chrysoidin und die Tropaeoline auch in wissenschaftlicher Beziehung eingehender untersuchte. Gelegentlich der Arbeit über Chrysoidin hat er festgestellt, daß nur solche *m*-Diamine Chrysoidine liefern, in denen mindestens eine *para*-Stellung gegenüber einer Aminogruppe frei ist, daß aber das *m*-Xylylendiamin,

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ NH_2.\bigcirc.CH_3 \\ NH_2 \end{array},$$

in dem die beiden *para*-Stellungen durch NH_2-Gruppen besetzt sind, hierzu nicht mehr befähigt ist. Grieß hatte gezeigt, daß *o*- und *p*-Diamine mit Diazoverbindungen sich nicht zu Azokörpern vereinigen. Lange dachte man, daß die entsprechenden *o*- und *p*-Dioxybenzole hierzu ebenfalls nicht imstande wären. Witt zeigte aber, daß dies doch unter Umständen (beim Brenzcatechin wenigstens) der Fall ist, und daß Azoverbindungen des Brenzcatechins sowohl wie des Hydrochinons sehr leicht erhältlich sind, wenn man die Monobenzoylverbindungen dieser Phenole mit Diazokörpern kuppelt und die so erhaltenen benzoylierten Azokörper verseift. Er zeigte dann weiter, daß das *o*-1.2-Dioxynaphthalin und seine Sulfosäuren leicht mit Diazokörpern unter Bildung beizenziehender Azofarbstoffe kuppeln. Praktische Bedeutung haben diese Körper nicht erlangt, aber sie sind interessant als Vorläufer der Azoverbindungen des *peri*-1.8-Dioxynaphthalins, die bekanntlich technisch sehr wertvoll sind (Chromotrope).

Daß Witt zuerst die *α*-Naphthol-*α*-sulfosäure (Neville-Winther-Säure) in zielbewußter Weise in die Technik einführte, ist schon erwähnt worden. Er war es auch, der das schwer diazotierbare Dinitranilin zum ersten Male als Azokomponente benutzte und dabei eine neue Diazotierungsmethode (Eintragen von Pyrosulfit in die Salpetersäure-Lösung des Amins) in Anwendung brachte.

Bis zum Jahre 1884 galt es als ein Dogma, daß *para*-substituierte Amine (z. B. *p*-Toluidin) wohl Diazoamino-, aber keine Aminoazoverbindungen liefern könnten. Witt zeigte, gemeinschaftlich mit Noelting, daß diese Auffassung irrig war, und daß das *p*-Toluidin

unter passenden Bedingungen sich ganz glatt in eine *o*-Aminoazoverbindung überführen läßt. Aus dieser Verbindung stellte er dann durch Erhitzen mit Naphthylamin das erste Eurhodin dar.

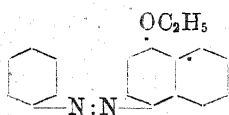
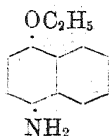
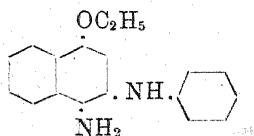
Zur Überführung der Nitro- in die Azokörper wendet man im allgemeinen im Laboratorium Natriumamalgam, im großen Zinkstaub und Natronlauge an. Witt fand, daß für Laboratoriumszwecke Kaliumstannit, eine Lösung von Zinnsalz in überschüssiger Kalilauge, sehr zu empfehlen ist.

Bei der Reduktion der Azokörper werden im allgemeinen unter Spaltung der Azogruppe zwei Moleküle Amin gebildet. Dieser Reaktion bedient man sich vielfach, um die Konstitution der Azokörper zu bestimmen.

Bei Anwendung geringerer Mengen Reduktionsmittel bilden sich häufig die Hydrazoverbindungen, die durch die im Überschuß vorhandene Säure in isomere Diaminodiphenylderivate, in Benzidine verwandelt werden.

Andere, sehr eigentümliche Verhältnisse treten aber auf bei der Reduktion von alkylierten Azoderivaten des α-Naphthols und wurden von Witt in Gemeinschaft mit Christoph Schmidt, v. Helmolt und Buntrock eingehend studiert.

Aus der Verbindung der Formel I erhält man neben den normalen Spaltungsprodukten Anilin und der Verbindung der Formel II der Hauptmenge nach eine neue Base, das Phenyl-äthoxy-α-naphthyl-

OC_2H_5 — N:N — (I.) OC_2H_5, NH_2 (II.) OC_2H_5, .NH., NH_2 (III.)

I. II. III.

amin (Formel III), deren Konstitution durch ein sehr eingehendes und sorgfältiges Studium ihrer Derivate festgestellt wurde. Wie das *o*-Amino-phenyl-β-naphthylamin liefert sie mit Phenanthrenchinon einen Azoniumfarbstoff.

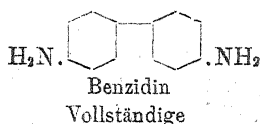
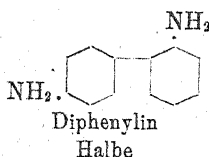
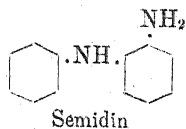
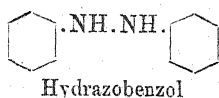
Die Bildung derartiger Aminodiarylamine wurde in anderen Reihen gleichzeitig von Täuber und Jacobson beobachtet. Diese eigentümliche Umlagerung, die man im Vergleich zur Benzidinbildung als nur eine halbe ansehen kann, wurde von Jacobson als Semidinumlagerung bezeichnet. Beifolgendes Schema veranschaulicht die Reaktion für den einfachsten Fall, den des Hydrazobenzols:

.NH.NH.

Hydrazobenzol

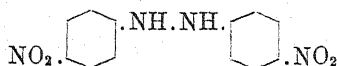
NH_2 .NH. — Semidin

NH_2 NH_2. — Diphenylin — Halbe

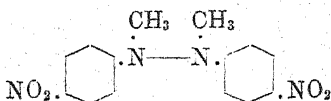
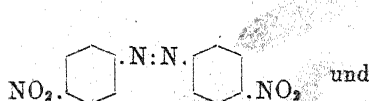
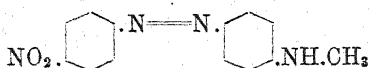
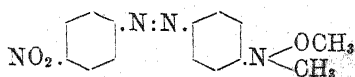
H_2N. .NH_2 — Benzidin — Vollständige

Umlagerung.

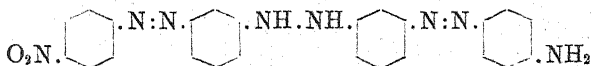
Sehr interessant ist auch die bei den Azinen erwähnte Spaltung der Azoverbindungen sekundärer β-Naphthylamine in Azine und Amine.

Aus der letzten Zeit (1912) stammt endlich eine sehr eingehende Untersuchung über Abkömmlinge des Azobenzols (mit Ed. Kopetschni).

NO_2. .NH.NH. .NO_2

Dinitrohydrazobenzol der beistehenden Formel wird als ein Körper von sehr labilem Gleichgewicht charakterisiert, der große Tendenz zu molekularen Umlagerungen zeigt. So zerfällt es leicht in Dinitroazobenzol unter Reduktion eines zweiten Moleküls. Bei der Reduktion gibt er Diaminoazobenzol. Das freie Dinitrohydrazobenzol ist eigelb, seine alkalische Lösung blau. Die Methylierung mit Dimethylsulfat liefert ein kompliziertes Gemisch von Körpern, aus denen:

NO_2. .N:N. .$N<^{OCH_3}_{CH_3}$ NO_2. .N=N. .$NH.CH_3$

NO_2. .N:N. .NO_2 und NO_2. .$N(CH_3)$—$N(CH_3)$. .NO_2

isoliert wurden. Bei der Gelegenheit wurde gezeigt, daß das Einwirkungsprodukt von *p*-Nitrodiazobenzol auf Monomethylanilin nicht der Aminoazo-, sondern der isomere Diazoaminokörper ist. Bei höherer Temperatur liefert der Hydrazokörper eine Trisazoverbindung, die durch Reduktion in eine Hydrazodisazoverbindung von der Formel:

O_2N. .N:N. .NH.NH. .N:N. .NH_2

übergeht. Letztere läßt sich zu der entsprechenden Trisazoverbindung oxydieren.

Haltbare Diazoniumsalze sind besonders für die Nachbehandlung einer gewissen Art von substantiven Azofarbstoffen, den sogenannten Entwicklungsfarbstoffen, von Wichtigkeit. Dementsprechend

hat man auch schon seit langen Zeiten nach solchen gesucht und das Problem durch die Darstellung der Azophore (Höchst), des Nitrazols (Cassella), des Benzonitrols (Bayer), des Nitrosamins (Badische Anilin- und Soda-Fabrik) teilweise gelöst. Jedes dieser Produkte zeigte aber gewisse Nachteile. Ein von Witt kürzlich dargestelltes Produkt, die Verbindung von β-naphthalinsulfosaurem *p*-Nitrodiazobenzol mit β-naphthalinsulfosaurem Natrium, welches die Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin unter dem Namen Paranil A in den Handel bringt, scheint endlich allen Anforderungen zu genügen. Die Verbindung ist in fester Form unbeschränkt haltbar, nicht explosiv und in warmem Wasser ohne die geringste Zersetzung löslich.

Diphenylamin-Derivate.

Literatur: 7, 15, 18, 20, 23.

Den Anlaß zur Untersuchung der Diphenylaminderivate bot das Diphenylnitrosamin, das Witt in seiner Doktordissertation (s. o.) beschrieb. Durch Behandeln mit Salpetersäure wird dieses in ein Mono- und zwei Dinitroderivate verwandelt, aus welchen durch Abspaltung der Nitrosogruppe das *p*-Mononitro- und das *p*,*p*'-Dinitrodiphenylamin erhalten werden, neben einem isomeren Dinitrokörper, der als Di-*o*-Verbindung angesprochen wurde, aber wahrscheinlich eine *o*,*p*-Verbindung ist. Die entsprechenden Aminodiphenylamine wurden einer eingehenden Untersuchung unterworfen. Das Di-*p*-Derivat erwies sich als identisch mit demjenigen, welches Nietzki durch Reduktion des Anilinschwarz erhalten hatte, und das er später in Indamin überführte.

Durch Einwirkung von Anilin auf Diphenylnitrosamin erhielt Witt das Kiemichsche, später auch bei anderen Reaktionen beobachtete und eingehender studierte Azophenin. Durch Kuppeln von Diphenylamin mit Diazobenzol wurde das Phenylamidoazobenzol,

$$C_6H_5.N:N.C_6H_5.NH.C_6H_5,$$

und durch Diazosulfanilsäure das Tropaeolin 00 dargestellt, das auch jetzt noch als oranger Farbstoff große technische Bedeutung hat.

Azine. — Amidierte Azine (Eurhodine). — Azoniumverbindungen. — Safranine. — Induline. — Azophenine. — Indophenole.

Literatur: Azine 49, 50, 56, 57. Eurhodine 24, 33, 39, 40, 43, 59, 61, 85. Azoniumverbindungen Safranine-Induline 14, 21, 27, 28, 45, 51, 54, 59, 65, 78 (diese beiden Cyanamine), 71, 75, 76, 85. Azophenine 15, 28, 31, 52, 53. Indophenole 25, 26, 30. Artikel: Azines (Quinoxalines). Azonium bases and colouring matters derived from them. Thorpe's Dictionary of applied chemistry (1911).

On the Azines and Eurhodines and their relation to the Safranine-Group of artificial Dyes. Journal of the Society of Dyers and Colourists, Vol. III, No. 10 (Oct. 25, 1887).

On a new class of colouring matters. Journal of the Chemical Society (June 1879).

The Eurhodines, a new class of colouring matters. Journal of the Chemical Society (Mai 1886).

Researches of the Induline-Group. Journal of the Chemical Society (March 1883).

On the application of Indophenol Blue to Calico printing and dyeing. Journal of the Society of Chemical Industry, Vol. I, 255 (1882).

Sur une nouvelle classe de matières colorantes. Monit. scientifique 1881, Vol. 23, p. 840. (Mit Horace Koechlin.)

Die Chemie der Azine und der zu denselben in nächster Beziehung stehenden Oxazine, Thiazine und Azoniumverbindungen ist heutzutage vollständig aufgeklärt und bis in die kleinsten Einzelheiten durchgearbeitet. Es bedurfte hierzu jahrzehntelanger Arbeit und der Bemühungen einer großen Anzahl bedeutender Chemiker, unter denen neben Witt vor allen Hinsberg, Bernthsen, Nietzki, Fischer und Hepp, sowie Kehrmann zu nennen sind.

Witt hat sich während etwa 18 Jahren auf diesem Gebiete betätigt (1876—1894), und ihm verdanken wir viele der wichtigsten und grundlegenden Erfindungen und Klarstellungen.

Wie auch sonst häufig, sind auch auf diesem Gebiete nicht die einfachsten Verbindungen, sondern im Gegenteil die kompliziertesten im Anfang aufgefunden worden. Bekanntlich gehört der zuerst entdeckte Anilinfarbstoff, das Mauvein von Perkin, in diese Klasse; es ist ein monophenyliertes Safranin. Nach dem Mauvein wurden das Indulin (Caro) und das Safranin (Greville Williams, Price, Duprey und wahrscheinlich gleichzeitig bezw. unabhängig noch andere Techniker) erfunden, und erst erheblich später kamen die einfacheren Verbindungen und die Muttersubstanzen.

Es liegt nicht in dem Rahmen dieser Biographie, eine ausführliche Beschreibung aller auf diese Farbstoffklassen bezüglichen Arbeiten zu geben, sondern ich muß mich darauf beschränken, über die Wittschen Untersuchungen zu referieren und den Einfluß zu zeigen, den sie auf die Entwicklung des ganzen Gebietes gehabt haben.

Anfangs der siebziger Jahre wurde Safranin dargestellt, indem man die »Echappées« der Fuchsinfabrikation (Gemische von Anilin, *o*-Toluidin und etwas *p*-Toluidin) mit salpetriger Säure behandelte, sodann einige Zeit bei mäßiger Temperatur stehen ließ und endlich mit Arsensäure erhitzte[1]). Später wurde das Verfahren in der Weise

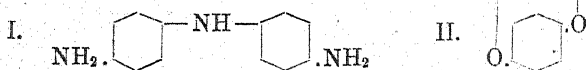
[1]) Vergl. Hofmann und Geyger, B. 5, 526 [1872].

abgeändert, daß die gebildeten Amidoazoverbindungen mit Zinkstaub reduziert und das erhaltene Gemisch von Diamin und Monoamin mit Chromat oder Braunstein oxydiert wurde. Diese Methode, deren Erfinder nicht bekannt ist, blieb lange Fabrikgeheimnis. Witt zeigte (1877), daß Safranin mit guter Ausbeute erhalten wird, wenn man die reine Aminoazoverbindung des *o*-Toluidins mit *o*-Toluidinchlorhydrat erhitzt, wobei als Nebenprodukt *p*-Toluylendiamin entsteht. Weiter zeigte er, daß durch Zusammenoxydation von 1 Mol. *p*-Toluylendiamin mit 2 Molekülen *o*-Toluidin oder 1 Molekül *o*- und 1 Mol. *p*-Toluidin sich ebenfalls Safranine bilden. Endlich fand er auch, daß 1 Mol. *p*-Phenylendiamin mit 2 Mol. Anilin den einfachsten Vertreter dieser Klasse, das Phenosafranin, liefert. Ein schön krystallisiertes Präparat dieser Verbindung befand sich in der Ausstellung von Williams, Thomas und Dower in Paris im Jahre 1878. Durch die Darstellung des Phenosafranins war gezeigt, daß die Methylgruppen bei der Bildung der Safranine keine Rolle spielen, während eine Methylgruppe für die Rosanilin-Synthese unbedingt notwendig ist.

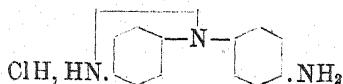
Im Jahre 1879 erhielt Witt durch Einwirkung von salzsaurem Nitrosodimethylanilin auf *m*-Toluylendiamin das Toluylenblau und das Toluylenrot, deren Zusammensetzung und Bildungsmechanismus er richtig feststellte, aber deren Konstitution er damals noch nicht aufklären konnte. Mit Horace Koechlin fand er dann (1881) die Bildungsweise der Indophenole durch Einwirkung von salzsaurem Nitrosodimethylanilin auf Phenole, speziell auf *α*-Naphthol in der Kälte, oder durch Zusammenoxydation von 1 Mol. *p*-Diamin mit 1 Mol. Phenol. Auch die Konstitution dieser Körper blieb zunächst rätselhaft.

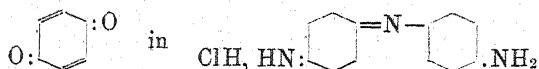
Durch die schöne Arbeit Nietzkis über die Safranine[1]) wurde zuerst eine gewisse Klarheit in das Gebiet dieser Farbstoffe gebracht, wenn es auch auf den ersten Schlag noch nicht gelang, die Konstitution der Safranine festzustellen.

Nietzki zeigte, daß das blaue Zwischenprodukt der Safraninbildung, das »Indamin«, bei der Reduktion das von ihm selbst und Witt früher auf andern Wegen erhaltene *p*,*p*'-Diaminophenylamin (I.)

I. NH_2.C₆H₄—NH—C₆H₄.NH_2 II. O.C₆H₄.O

[1]) B. 16, 464 [1883].

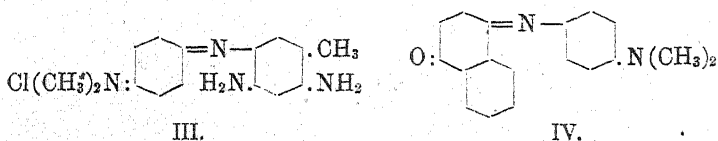
liefert, und schreibt ihm — entsprechend der damals allgemein angenommenen Superoxydformel des Chinons (II.) — die Konstitution

$$\mathrm{ClH, HN.} \quad \mathrm{-N-} \quad \mathrm{.NH_2}$$

zu, die mit der Änderung der Chinonformel zu

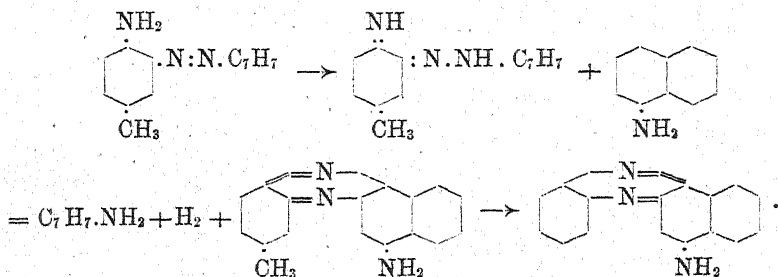
$$\mathrm{O:} \quad \mathrm{:O} \qquad \text{in} \qquad \mathrm{ClH, HN:} \quad \mathrm{=N-} \quad \mathrm{.NH_2}$$

umzuschreiben ist.

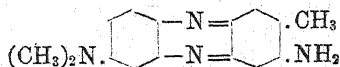
Hierdurch wurde gleichzeitig das Toluylenblau als ein amidiertes Indamin erkannt und dafür die Formel III aufgestellt. Für das Indophenol ergibt sich alsdann die Formel IV:

$$\mathrm{Cl(CH_3)_2N:} \quad \mathrm{=N-} \quad \mathrm{.CH_3}, \ \mathrm{H_2N.}, \ \mathrm{.NH_2} \qquad \text{III.}$$

$$\mathrm{O:} \quad \mathrm{=N-} \quad \mathrm{.N(CH_3)_2} \qquad \text{IV.}$$

Im Jahre 1886 erhielt Witt durch Erhitzen der Aminoazoverbindung des *p*-Toluidins mit salzsaurem Naphthylamin eine Verbindung, die er als Aminonaphthotolazin charakterisierte und die mit seinem Toluylenrot, sowie mit den Safraninen große Ähnlichkeit zeigte. Der Bildungsmechanismus dieses Körpers ist der folgende:

$$\mathrm{NH_2}, \ \mathrm{.N:N.C_7H_7}, \ \mathrm{CH_3} \longrightarrow \mathrm{NH}, \ \mathrm{:N.NH.C_7H_7}, \ \mathrm{CH_3} + \mathrm{NH_2}$$

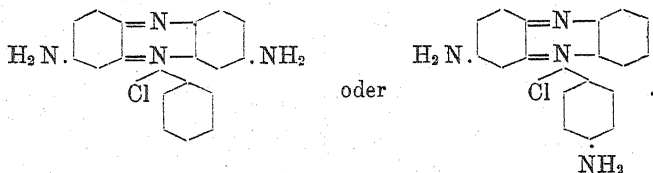
$$= \mathrm{C_7H_7.NH_2} + \mathrm{H_2} + \quad \mathrm{=N-}, \ \mathrm{=N-}, \ \mathrm{CH_3}, \ \mathrm{NH_2} \longrightarrow \mathrm{-N=}, \ \mathrm{-N=}, \ \mathrm{NH_2}.$$

Hierdurch wurde es sofort wahrscheinlich, daß auch in dem Toluylenrot und in dem Safranin ein Azinkern vorhanden sei. Bernthsen stellte alsdann das unmethylierte Toluylenrot dar und erhielt durch Elimination der Aminogruppen daraus das Phenotolazin, so daß dem Toluylenrot mit Sicherheit die Formel:

$$\mathrm{(CH_3)_2N.} \quad \mathrm{-N=}, \ \mathrm{-N=} \quad \mathrm{.CH_3}, \ \mathrm{.NH_2}$$

zuzuschreiben war.

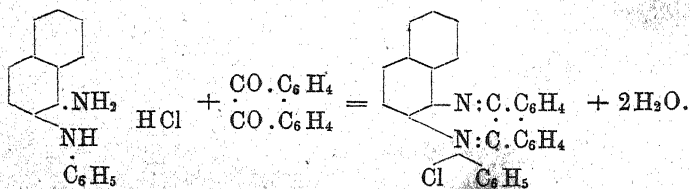
Wenn die Eurhodine amidierte Azine waren, so mußten die Safranine amidierte Azoniumverbindungen sein. Je nach der Art, wie das dritte Molekül Monamin mit dem zuerst gebildeten Indamin zusammentritt, konnte dem Safranin eine symmetrische oder eine asymmetrische Formel zukommen:

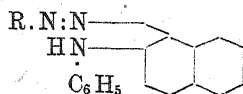
$$H_2N.C_6H_3{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{=N-}{=N-}{>}C_6H_3.NH_2 \quad \text{(am N: Cl, } C_6H_5\text{)}$$

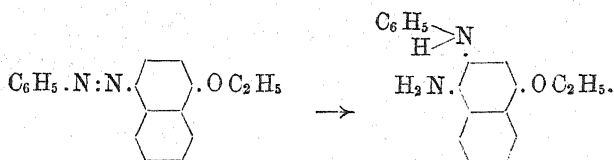
oder

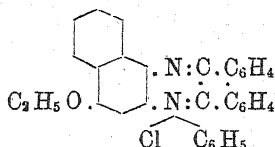
$$H_2N.C_6H_3{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{=N-}{=N-}{>}C_6H_4 \quad \text{(am N: Cl, } C_6H_4.NH_2\text{)}.$$

Bernthsen und Andresen geben der ersteren den Vorzug, während Witt und Nietzki sich der zweiten anschlossen. Später bekehrte sich Nietzki, auf Grund weiterer Experimente, auch zu der anderen Ansicht, die heute die allgemein angenommene ist, während Witt in seinem Artikel »Azines« 1911 noch hervorhebt, daß er alle vorgebrachten Gründe nicht für zwingende halte.

Vergeblich versuchte Nietzki, die beiden Aminogruppen aus dem Phenosafranin zu eliminieren und zu der Muttersubstanz der Safranine, dem Phenylphenazoniumchlorid, zu gelangen. Er erhielt durch Elimination einer Aminogruppe das Aposafranin, aber die Darstellung des Azoniumchlorids glückte erst einige Jahre später seinem ehemaligen Schüler Kehrmann. Hierdurch wurde die Safraninfrage endgültig gelöst. Inzwischen waren aber schon von Witt andere kompliziertere Derivate dargestellt worden. Sofort nach der Entdeckung des Eurhodins aus Amidoazotoluol stellte Witt sein niedrigeres Homologe dar, indem er die Hinsbergsche Azinsynthese aus Chinonen und *o*-Diaminen auf das 1.2.4-Triaminobenzol anwandte, in welchem auch zwei Aminogruppen sich in *ortho*-Stellung befinden. In diesem Eurhodin ist die Aminogruppe im Benzol statt im Naphthalinkern. Durch Ausdehnung dieser Reaktion auf monoarylierte *o*-Diamine erhielt er die ersten Vertreter der unsubstituierten Azoniumsalze (1887):

$$C_{10}H_6{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{.NH_2}{NH.C_6H_5}\;HCl + \genfrac{}{}{0pt}{}{CO.C_6H_4}{CO.C_6H_4} = C_{10}H_6{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{-N:C.C_6H_4}{N:C.C_6H_4} \;(\text{am N: Cl, } C_6H_5) + 2H_2O.$$

Die monosekundären aromatischen Diamine wurden erhalten durch Reduktion der Azoverbindungen des Phenyl-β-naphthylamins und seiner Analogen:

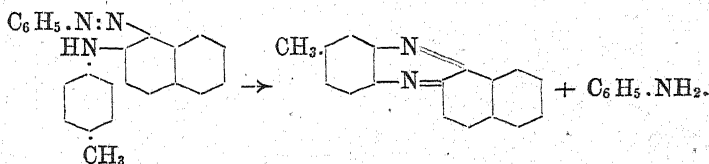
$R.N:N$—
HN—
C_6H_5

oder durch reduktive Umlagerung der Äther der Azoverbindungen des α-Naphthols:

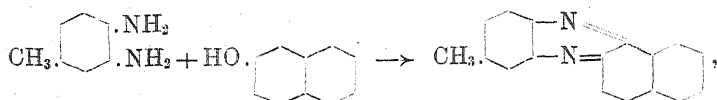
$C_6H_5.N:N.C_{10}H_6.OC_2H_5 \longrightarrow \frac{C_6H_5}{H}{>}N.(H_2N.)C_{10}H_5.OC_2H_5.$

Wird der aus diesen letzteren Verbindungen erhaltene Azoniumkörper:

$C_2H_5O.C_{10}H_5 \begin{matrix} .N:C.C_6H_4 \\ .N:C.C_6H_4 \end{matrix}$
$Cl \quad C_6H_5$

mit Ammoniak erhitzt, so wird durch Ersatz der OC_2H_5-Gruppe durch NH_2 ein safranin- bezw. aposafranin-artiger Körper erhalten.

Gelegentlich seiner Azinarbeiten gelang es Witt, auch die Natur der zuerst von Laurent erhaltenen und bislang rätselhaften Naphthase aufzuklären; er erkannte sie als ein Dinaphthazin, $C_{10}H_6{<}\frac{N}{N}{>}C_{10}H_6$-$\alpha$-$\beta$, und stellte sie synthetisch aus 1.2-Naphthylendiamin und β-Naphthochinon dar.

Eine sehr eigentümliche und interessante Synthese von Azinen beobachtete er bei der Behandlung der Azoverbindungen der sekundären β-Naphthylamine mit Säuren; es bildet sich das Azin des Naphthalins und des damit durch den Stickstoff verbundenen Radikals, während das Amin, das der Diazoverbindung zugrunde gelegen hatte, regeneriert wird; z. B.:

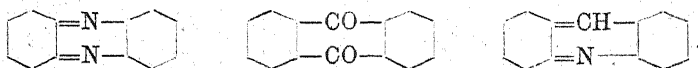
$C_6H_5.N:N$—
HN—
CH_3
$\longrightarrow$ $CH_3.$ —N= —N= $+ C_6H_5.NH_2.$

Das so gewonnene Tolunaphthazin schmilzt bei 169°; ein Isomeres vom Schmp. 179° wird beim Zusammenoxydieren von *o*-Toluylendiamin und β-Naphthol gebildet:

$$CH_3.C_6H_3\genfrac{}{}{0pt}{}{.NH_2}{.NH_2} + HO.C_{10}H_7 \longrightarrow CH_3.C_6H_3\genfrac{}{}{0pt}{}{-N}{-N=}C_{10}H_6,$$

während das von Hinsberg aus *o*-Toluylendiamin und β-Naphthochinon erhaltene, bei 139—142° schmelzende Derivat ein äquimolekulares Gemisch der beiden Isomeren ist.

Daß das Chrysochinon dem Phenanthrenchinon und β-Naphthochinon ganz analog konstituiert ist, wurde durch die Bildung von Azinen, gemeinschaftlich mit Liebermann, nachgewiesen.

Durch Kondensation der aus den Azofarbstoffen der Naphthionsäure durch Reduktion erhaltenen Naphthylendiaminsulfosäure mit *o*-Chinonen erhielt Witt Azinsulfosäuren und aus diesen durch Kalischmelze Eurhodole, die auf diese Weise leicht und billig zugänglich sind. Durch diese Reaktion wurde auch festgestellt, daß die Kupplung bei der Naphthionsäure in der *ortho*-Stellung zu der schon vorhandenen Aminogruppe stattfindet.

Diese Reaktion ist von Witt, wie von anderen Forschern häufig angewendet worden, um die Konstitution der Naphthylaminoazofarbstoffe zu bestimmen. Die Azine sind kräftige Chromogene und werden durch Einführung von auxochromen Hydroxyl- und Aminogruppen zu Farbstoffen, von denen einige eine größere technische Bedeutung haben. Dasselbe gilt in viel höherem Maße noch von den Oxazinen und Thiazinen. Die Azoniumverbindungen sind schon an und für sich gelbe bis orangene Farbstoffe; durch Einführung von Auxochromen können sie in rote, violette, blaue und selbst grüne (diese letzteren freilich praktisch unbrauchbar) Farbstoffe übergeführt werden (Safranine, Rosinduline, Isorosinduline, Induline). Auf die Analogie der drei Chromogene Phenazin, Anthrachinon und Acridin:

$$C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{=N-}{=N-}C_6H_4 \qquad C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{-CO-}{-CO-}C_6H_4 \qquad C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{=CH-}{=N-}C_6H_4.$$

hat Witt auch bereits schon hingewiesen.

Das Toluylenblau, obgleich sehr schön, hat wegen seiner Unbeständigkeit keine praktische Verwendung finden können. Beim Kochen seiner wäßrigen Lösung geht es durch intramolekulare Oxydation und Reduktion einerseits in Toluylenrot, andererseits in Leuko-toluylenblau über. Das Toluylenrot wird dagegen unter dem Namen »Neutralrot« auch jetzt noch von Cassella in den Handel gebracht. Bei der

Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf *m*-Phenylendiamin wird nicht ein Rot, sondern ein Violett erhalten, welches im Handel den Namen »Neutralviolett« trägt. Es ist nicht das niedrigere Homologe des Rots, das Dimethyldiaminophenazin, welches auf anderem Wege von Nietzki dargestellt wurde und ebenfalls ein roter Farbstoff ist, sondern ein Einwirkungsprodukt von *m*-Phenylendiamin oder Dimethyl-*p*-phenylendiamin auf dieses einfache, zuerst gebildete Produkt:

$$(CH_3)_2N.C_6H_3{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{-N=}{-N=}{>}C_6H_2{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{.N{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{H}{C_6H_4.NH_2}}{.NH_2}$$

bezw.

$$(CH_3)_2N.C_6H_3{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{-N=}{-N=}{>}C_6H_2{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{.N{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{H}{C_6H_4.N(CH_3)_2}}{.NH_2}.$$

Bei dem Toluylenrot,

$$(CH_3)_2N.C_6H_3{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{-N=}{-N=}{>}C_6H_2{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{.CH_3}{.NH_2},$$

in welchem neben der Aminogruppe eine Methylgruppe steht, kann sich ein derartiger Körper nicht bilden.

Durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin-chlorhydrat auf *β*-Naphthylamin erhielt Witt ein Eurhodin (I.) und aus dem Phenyl-

I.

$$(CH_3)_2N.C_6H_3{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{-N=}{-N=}{>}C_{10}H_6$$

II.

$$(CH_3)_2N.C_6H_3{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{-N=}{-N(Cl)(C_6H_5)=}{>}C_{10}H_6$$

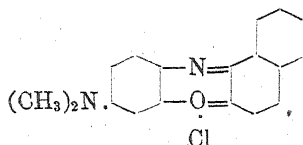
β-naphthylamin die entsprechende Azoniumverbindung (II.), die unter dem Namen »Neutralblau« (Cassella) auch jetzt noch in der Färberei Verwendung findet. Diese Reaktion, die uns heute ganz selbstverständlich erscheint, war zur damaligen Zeit auch theoretisch recht interessant, denn sie zeigte den engen Zusammenhang zwischen Eurhodinen und Safraninen.

Die direkte Überführung eines Eurhodins in ein Safranin wurde (1894) in dem D. R.-P. 75911 beschrieben. Das durch Benzyl-*α*-naphthylamin aus der Aminoazoverbindung des *p*-Toluidins erhaltene Eurhodin, das Benzylderivat des oben erwähnten typischen ersten Eurhodins, geht durch Behandeln mit Chlormethyl in methylalkoholischer Lösung bei 120° in die Azoniumverbindung:

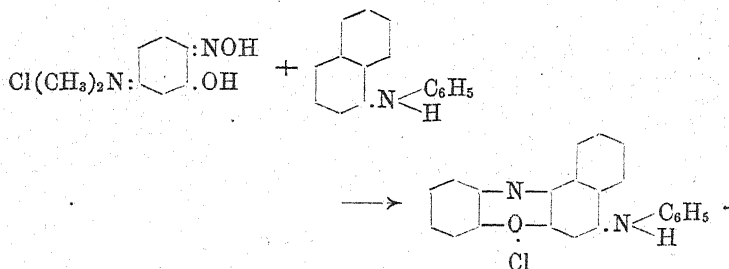
$$(CH_3)_2N.C_6H_3{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{-N=}{-N(Cl)(CH_3)=}{>}C_{10}H_5.N{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2.C_6H_5}{H}$$

über.

Die Untersuchung des von Meldola entdeckten und nach ihm benannten Farbstoffes führte Witt auch zu interessanten Resultaten. Er fand, daß dieser rotstichig blaue Farbstoff:

$$(CH_3)_2N . C_6H_3 \begin{matrix} -N= \\ -O= \\ \cdot \\ Cl \end{matrix} C_{10}H_6$$

beim Behandeln mit Alkali in einen grünstichigen übergeht, den er »Cyanamin« nannte. Derselbe Farbstoff bildet sich auch neben dem »Meldola-Blau«, wenn man die Reaktion lange Zeit gehen läßt, und verdankt seine Bildung dem bei der Reaktion entstehenden Dimethyl-*p*-phenylendiamin, worauf von Hirsch und Kalkhof[1]) hingewiesen wurde. Durch Einwirkung von Anilin erhielten sie ein analoges Cyanamin. Der Mechanismus dieser Reaktion wurde von Nietzki und Bossi[2]) aufgeklärt. Das Meldola-Blau als chinonimid-artiger Körper anilidiert sich nach der Auffassung dieser Forscher im Naphthalinkern in der *para*-Stellung, ähnlich wie das β-Naphthochinon selbst. Diese Ansicht wird bestätigt durch die glatte Bildung von Cyanamin aus Nitrosodimethylamidophenol und Phenyl-α-naphthylamin:

$$Cl(CH_3)_2N : C_6H_3 \begin{matrix} :NOH \\ .OH \end{matrix} + C_{10}H_7 . N \begin{matrix} < C_6H_5 \\ < H \end{matrix}$$

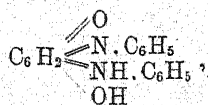
$$\longrightarrow C_6H_4 \begin{matrix} -N- \\ -O- \\ \cdot \\ Cl \end{matrix} C_{10}H_5 . N \begin{matrix} < C_6H_5 \\ < H \end{matrix}$$

Das Indulin gehört mit zu den älteren künstlichen Farbstoffen. Seine Bildung wurde im Jahre 1863 von Caro bei der Einwirkung von Anilin auf Aminoazobenzol aufgefunden und von Grieß und Martius näher studiert. Girard, de Laire und Chapeautaut erhielten ein ähnliches Produkt durch Oxydation von reinem Anilin mit Arsensäure (Violanilin) und Coupier ein analoges Derivat aus reinem Anilin, Nitrobenzol und Eisenchlorür. Je nach der Arbeitsweise bilden sich blaue oder mehr schwärzliche Verbindungen, die sowohl in alkohollöslicher Form (Sprit-Indulin, -Nigrosin), wie auch als lösliche Sulfosäuren Verwendung fanden. Wissenschaftlich unter-

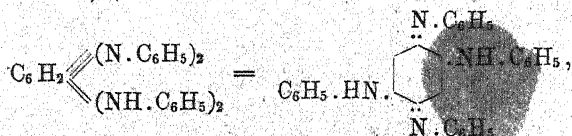
---

[1]) B. 23, 2992 [1890]. [2]) B. 25, 2998 [1892].

sucht wurden diese Produkte von Hofmann und Geyger[1]), sowie von Dechend und Wichelhaus[2]). Von diesen Autoren wurde nur eine einzige Verbindung isoliert, welcher die Formel $C_{18}H_{15}N_3$ zugeschrieben wurde, die also aus drei Molekülen Anilin unter Verlust von sechs Atomen Wasserstoff gebildet zu sein schien. Witt nahm gelegentlich der technischen Darstellung des Indulins Ende der siebziger Jahre gemeinschaftlich mit Ed. Thomas das Studium dieser Reaktion wieder auf und zeigte, daß sie viel weniger einfacher Natur ist, als man bisher geglaubt hatte. Es gelang Witt und Thomas, aus der Schmelze, je nach den Bedingungen, zwei sehr schöne, krystallisierte Verbindungen zu isolieren, denen die Formeln $C_{30}H_{24}N_4$ und $C_{36}H_{28}N_5$ zugeschrieben und der Name Indulin 3B bezw. 6B gegeben wurde. In den Mutterlaugen des Indulins 3B war eine noch leichter lösliche Verbindung, Indulin B, enthalten.

Wird das Gemisch von Aminoazobenzol, Anilin und Anilinchlorhydrat kürzere Zeit und auf Wasserbad-Temperatur erhitzt, so bildet sich ein sehr schön krystallisierter Körper, den Witt und Thomas mit dem von Kiemich aus Nitrosophenol und Anilin erhaltenen Azophenin identifizierten. Das Azophenin ist ein ständiges Zwischenprodukt der Indulinbildung. Denselben Körper hatte Witt schon früher bei der Einwirkung von Diphenylnitrosamin auf Anilin erhalten. Kiemich hatte das Azophenin, das sehr schwer verbrennlich ist, für sauerstoffhaltig angesehen; Witt und Thomas zeigten, daß es nur C, H und N enthält und schrieben ihm die Formel $C_{36}H_{27}N_5$ zu. Es gelang ihnen jedoch nicht, seine Konstitution aufzuklären. Dies wurde erst durch die Arbeiten von Chr. Rudolph und von O. Fischer und Hepp erreicht. Der erstere erhielt durch Erhitzen von Azophenin mit Methylalkohol und Schwefelsäure den Methyläther des Zinkeschen Anilido-oxybenzochinon-anilides,

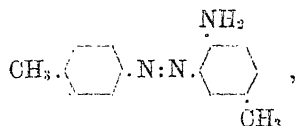
$$C_6H_2\begin{cases}=O\\ =N.C_6H_5\\ NH.C_6H_5\\ OH\end{cases},$$

und stellte daraufhin für das Azophenin die Formel eines Dianilidochinondianils auf,

$$C_6H_2\begin{cases}(N.C_6H_5)_2\\ (NH.C_6H_5)_2\end{cases} = C_6H_5.HN.C_6H_2(:N.C_6H_5)_2.NH.C_6H_5,$$

welche durch die weiteren eingehenden Untersuchungen der beiden

[1]) B. 5, 472 [1872]. [2]) B. 8, 1609 [1875].

letzteren Forscher vollkommen bestätigt wurde. Die Witt-Thomasschen Analysen stimmen auf die Formel $C_{30}H_{24}N_4$ ebensogut als wie auf die von ihnen früher aufgestellte $C_{36}H_{27}N_5$.

Durch Einwirkung von *p*-Toluidin und *p*-Toluidinchlorhydrat auf das von ihnen aufgefundene *o*-Aminoazo-*p*-toluol,

$$CH_3.\langle\;\;\rangle.N{:}N.\langle\;\;\rangle \overset{NH_2}{\underset{CH_3}{}} ,$$

haben Witt und Noelting einen dem »Azophenin des *p*-Toluidins« von Kiemich homologen Körper erhalten, der auch sauerstofffrei ist und dem die Formel $C_{42}H_{41}N_5$ gegeben wurde. Diesem Azo-*p*-toluidin dürfte nach Obigem zweifellos die Formel $C_{35}H_{34}N_4$ zukommen, auf welche die Analysen ebenfalls recht gut stimmen.

Auf das Indophenol, dessen Bildung wir schon weiter oben gestreift haben, hatten Witt und Köchlin große Hoffnungen in technischer Beziehung gelegt, die sich leider nur in bescheidenem Maße erfüllt haben. Die Indophenole sind blaue bis violette, schön krystallisierte Substanzen, welche durch Reduktion in alkalilösliche Leukoverbindungen übergehen. Diese können sowohl aus der Küpe wie im Druck auf der vegetabilischen Faser befestigt werden und gehen unter dem Einfluß der Luft oder durch Oxydationsmittel in die unlöslichen Farbstoffe über. Als technisch brauchbar erwies sich nur das Indophenol aus Nitrosodimethylanilin und α-Naphthol, welches einige Zeit lang eine gewisse Verwendung fand, im direkten Druck sowohl als auch mit Indigo zusammen in Form der sogenannten »gemischten Küpe«. Im Maße, wie der Indigo billiger wurde, fiel die Bedeutung des Indophenols, das ihm, wenn auch nicht an Schönheit, so doch an Echtheit bedeutend nachsteht und besonders sehr säureempfindlich ist. Seit einigen Jahren ist aber das Interesse an den Indophenolen wieder erwacht. Sie finden Verwendung nicht als Farbstoffe, sondern als Zwischenprodukte der Schwefelfarbstoff-Fabrikation. Eine ganze Anzahl von denselben gibt unter dem Einfluß von Alkalisulfiden technisch sehr wertvolle blaue Farbstoffe [1]).

Naphthalin-Derivate.

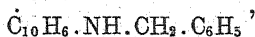
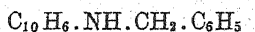
Literatur: 1, 36, 38, 42, 42a, 60, (21), 62, 63, 70, 72, 73, 74, 58, 105, 90, 93, 108.

---

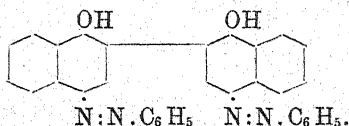
[1]) Vergl. Schultz, Farbstofftabellen. 5. Aufl., Nr. 726, 728, 730, 731, 733, 735, 748.

Mit Derivaten des Naphthalins hat Witt sich während seines ganzen Lebens hier und da beschäftigt. Seine Erstlingsarbeit war eine neue Darstellungsmethode des Naphthonitrils aus naphthalinsulfosaurem Natrium mit Kaliumferrocyanid statt des damals recht teuren Kaliumcyanides, seine letzte Arbeit war eine außerordentlich eingehende Untersuchung über die Bildungsverhältnisse und die Eigenschaften der β-Naphthalinsulfosäure und ihrer Salze. Witt zeigte zuerst im Jahr 1886, daß beim Sulfonieren des α-Naphthylamins, je nach den Bedingungen, verschiedene isomere Sulfosäuren entstehen, und studierte besonders eingehend die Einwirkung rauchender Schwefelsäure bei niedriger Temperatur. Er erhielt hierbei eine Säure, die verschiedener technischer Verwendungen fähig ist, und die sich als identisch erwies mit derjenigen, die Laurent durch Sulfierung des Nitronaphthalins und nachherige Reduktion erhalten hatte.

Eine interessante Bildungsweise eines Dinaphthylderivates,

$$\begin{array}{l} C_{10}H_6.NH.CH_2.C_6H_5 \\ \dot{C}_{10}H_6.NH.CH_2.C_6H_5 \end{array},$$

beobachtete Witt bei der Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Benzyl-α-naphthylamin. Die Nitrosoverbindung wirkt einfach als Oxydationsmittel; mit Eisenchlorid wird dasselbe Resultat erhalten. Auch bei der Oxydation des Benzolazo-α-naphthols wurde die Bildung eines Dinaphthylderivates beobachtet, welches beistehender Formel entspricht:

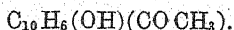
OH OH

$N:N.C_6H_5$ $N:N.C_6H_5$.

Die sogenannte Croceinsäure, β-Naphthol-α-sulfosäure, wurde früher als 2.OH, 1.SO_3H-Verbindung angesehen. Witt zeigte, daß diese Annahme nicht richtig sein kann, denn die durch Reduktion der Azofarbstoffe erhaltene Aminonaphtholsulfosänre läßt sich in β-Naphthochinonsulfosäure bezw. β-Naphthochinon (durch Abspaltung der Sulfogruppe) verwandeln, in dem die *O*-Atome die Stellung 1.2 einnehmen. Später wurde dann von anderer Seite bewiesen, daß dieser Säure die Konstitution 2.8 zuzuschreiben ist.

Eingehende Studien verdanken wir Witt über die Reduktionsprodukte der Azofarbstoffe aus den verschiedenen Naphthylamin- und Naphtholsulfosäuren. Zur Aufklärung der Konstitution der Diaminonaphthalinderivate leistet das Phenanthrenchinon, nach dem Vorgange Hinsbergs, gute Dienste. Die *o*-Diamine lassen sich in Form von Azinen gut abscheiden und charakterisieren. Die Aminooxyderivate

wurden durch Kochen mit Säuren in Dioxyderivate und diese weiter in Chinone verwandelt. Aus den *o*-Dioxyverbindungen wurden die oben bereits behandelten, beizenziehenden Azofarbstoffe dargestellt. Die bezüglichen Arbeiten sind besonders auch für diejenigen von Interesse, die sich mit der Aufklärung der Zusammensetzung technischer Azofarbstoffe befassen wollen.

Naphthol-Ketone. Durch Einwirkung von Eisessig auf α-Naphthol bei Gegenwart von Chlorzink bildet sich ein Keton, welches als der *ortho*-Reihe angehörig charakterisiert wurde und eine ausgesprochen gelbe Farbe besitzt; sein Imin ist noch intensiver gefärbt. Auf die chromophore Eigenschaft der CO-Gruppe wurde schon in dieser Abhandlung hingewiesen. Daß die polyhydroxylierten Ketone mit OH-Gruppen in *ortho*-Stellung Beizenfarbstoffe sind, wurde auch im Jahre darauf von R. Bohn gefunden. (D. R.-P. 49149 und andere, speziell noch 50238 der Badischen Anilin- und Sodafabrik.) Bei der Einwirkung von Acetylchlorid und Chloraluminium auf α-Naphthol-äthyläther erhält man, nach Gattermann, den Äther des isomeren Ketons der *para*-Reihe. Wenn man diese aber mit Chloraluminium entalkyliert, so wird unter gewöhnlichen Umständen nicht das *p*-Keton, sondern der Wittsche Körper infolge einer eigentümlichen Umlagerung erhalten. Unter Anwendung von Benzol als Verdünnungsmittel läßt sich jedoch auch das *p*-Keton gewinnen. Aus β-Naphthol erhält man das 2.3-Keton,

$$C_{10}H_6(OH)(CO\,CH_3).$$

α-Naphthol-äthyläther. Mit Franz Schneider wurden eine Anzahl Derivate dieses Körpers studiert.

Über Naphthacetol. Als Naphthacetol wird die Acetverbindung des 4-Amino-1-naphthols bezeichnet. Dieser Körper liefert sehr schöne Azofarbstoffe, bedeutend blaustichiger als diejenigen des α-Naphthols, die jedoch wegen ihres zu hohen Preises keine praktische Verwendung gefunden haben.

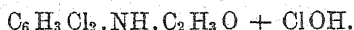
Derivate des *m*-Dichlor-benzols.

Literatur: 4, 5, 6, 8.

Die Untersuchung des damals noch wenig bekannten *m*-Dichlorbenzols und seiner Abkömmlinge bildete den Hauptteil der Arbeit, die Witt im Jahr 1875 der philosophischen Fakultät der Universität Zürich als Inauguraldissertation vorlegte.

Zur Darstellung des 1.3.4-Dichloranilins, aus dem das 1.3-Dichlorbenzol durch Abspaltung der Aminogruppe erhalten wird, wurde

eine verbesserte Darstellungsmethode ausgearbeitet, die in der Einwirkung von Kaliumchlorat bezw. Chlorkalk und Salzsäure in theoretischer Menge auf Acetanilid besteht. Bei Anwendung eines Überschusses von Chlorkalk entstand nicht Trichlor-acetanilid, sondern ein eigentümlicher ölförmiger Körper, der nicht rein erhalten wurde, aber nach Analyse und Eigenschaften als ein Additionsprodukt von unterchloriger Säure an Dichlor-acetanilid anzusehen war:

$$C_6H_3Cl_2.NH.C_2H_3O + ClOH.$$

Es ist ziemlich wahrscheinlich, daß in diesem Körper nicht ein Additionsprodukt vorliegt, sondern ein Chloramin, $C_6H_3Cl_2.N{<}^{Cl}_{C_2H_3O}$, worauf die Analyse und besonders der Gehalt an aktivem Chlor ebenfalls stimmt. Witt hätte somit den ersten Repräsentanten der Klasse der Chloracylamine schon im Jahr 1875 in Händen gehabt, zu einer Zeit, wo man an die Existenzmöglichkeit derartiger Körper noch nicht dachte. Zu bemerken ist noch, daß in dieser Arbeit Witt schon die seither häufig erwogene Ansicht ausspricht, daß den Substitutionen in der aromatischen Reihe stets Additionen vorangehen.

Über Nitrierungen.

Literatur: 98, 100.

Bei der Nitrierung bilden sich je nach den Umständen verschiedene Isomere. Beim Nitrieren von Acetanilid mit stark konzentrierter Salpetersäure erhält man als Hauptprodukt das *p*-Nitranilin neben wenig des *ortho*-Derivates. Die gleichen Produkte bilden sich, wenn man in Lösung in wenig (z. B. 4 Tln.) konzentrierter Schwefelsäure in der Kälte arbeitet. Bei erhöhter Temperatur dagegen erhielt Pokorny etwa 20—25 % des *ortho*-Derivates, und in Lösung in viel Schwefelsäure (20 Tln.) bilden sich nach Noelting und Collin nicht unerhebliche Mengen der *meta*-Verbindung.

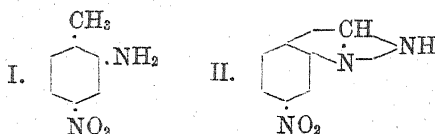
Mit Utermann zeigte nun Witt, daß, wenn man die Reaktion in eisessigsaurer Lösung, bei Gegenwart von Acetanhydrid als wasserentziehendem Mittel, und ohne Überschuß von Mineralsäure vornimmt, man bis zu 75 % der *ortho*-Verbindung erhalten kann.

Durch Nitrieren von *p*-Nitranilin in Lösung von Schwefelsäuremonohydrat mit Kaliumnitrat gelang es Witt und E. Witte, Pikramid mit guter Ausbeute zu erhalten, wodurch dieser Körpsr, den man bislang nur aus Pikrylchlorid und Ammoniak darstellen konnte, leicht und billig zugänglich wird.

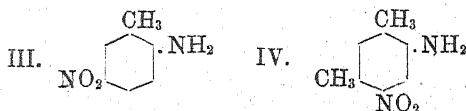
Bildung von Nitro-indazol aus nitriertem *o*-Toluidin.

Literatur: 66, 77.

Wenn man die Diazoverbindung des Nitro-*o*-toluidins, Schmp. 107° (I.) in verdünnt-schwefelsaurer Lösung erhitzt, so bildet sich neben dem entsprechenden Kresol, ein neuer Körper, der von Witt,

I. CH_3, $.NH_2$, NO_2 (Benzolring) II. $-CH$, $>NH$, $N-$, NO_2 (Benzolring)

Noelting und Grandmougin als Nitroindazol (II.) erkannt wurde.

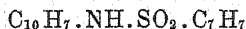
Das Nitrotoluidin (III.) und das Nitroxylidin (IV.) ergeben da-

III. CH_3, $.NH_2$, NO_2 (Benzolring) IV. CH_3, $.NH_2$, CH_3, NO_2 (Benzolring)

gegen unter den gleichen Umständen nur die entsprechenden Phenole.

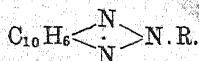
Die Reaktion wurde später von Noelting wieder aufgenommen, und es gelang ihm, unter etwas veränderten Bedingungen, Arbeiten in essigsaurer statt in mineralsaurer Lösung, alle nitrierten, *ortho*-methylierten Amine, mit mehr oder weniger guten Ausbeuten in nitrierte Indazole zu verwandeln. Auch die bromierten *ortho*-methylierten Amine verhalten sich analog und geben eine ganze Reihe von bromierten Indazolen.

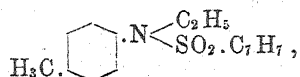
Arylsulfamide.

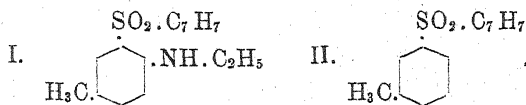
Literatur: 84, 103, 104.

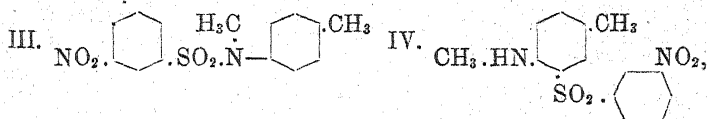
Die aromatischen Sulfamide lösen sich bekanntlich in Alkalien; die Gruppe $.NH.SO_2.C_7H_7$ verhält sich also ungefähr wie die Hydroxylgruppe. Daß dementsprechend die aromatischen Sulfamide sich den Phenolen analog verhalten sollten, daß also z. B.

$$C_{10}H_7.NH.SO_2.C_7H_7$$

ein nahes Analoges des Naphthols sein müsse, hatte aber vor Witt niemand geahnt. Witt zeigte, daß die Analogie im Verhalten gegenüber Diazoverbindungen eine sehr große ist. β-$C_{10}H_7.NH.SO_2.C_7H_7$ liefert eine Reihe von Azofarbstoffen, die denjenigen aus β-Naphthol ganz ähnlich, aber von gelbstichigerer Nuance sind. Daneben bilden sich aber unter Abspaltung der $.SO_2.C_7H_7$-Gruppe auch farblose Azimide von der Formel:

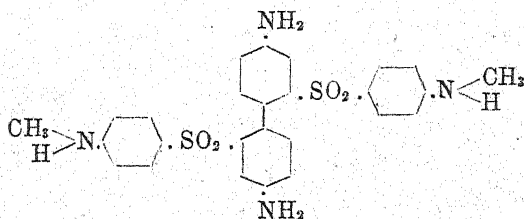
$$C_{10}H_6<\begin{matrix}N\\ \vdots\\ N\end{matrix}>N.R.$$

Wenn man behufs Darstellung sekundärer, aromatischer Amine substituierte Arylsulfamide, z. B. der Formel:

$$H_3C.C_6H_4.N<^{C_2H_5}_{SO_2.C_7H_7},$$

mit Schwefelsäure erhitzt, so tritt, neben der normalen Verseifung, bei einem Teil des Produktes eine merkwürdige Umlagerung ein, indem ein substituiertes Sulfon (I.) gebildet wird. Die Konstitution des Körpers wurde nachgewiesen durch Abspaltung der C_2H_5- und NH_2-Gruppe und Synthese des so erhaltenen Sulfons (II.) aus Toluol-*m*-sulfochlorid und Toluol.

$$\text{I. } H_3C.C_6H_3(SO_2.C_7H_7).NH.C_2H_5 \qquad \text{II. } H_3C.C_6H_4.SO_2.C_7H_7 .$$

Eine ähnliche Reaktion wurde bei dem Körper der Formel III beobachtet. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure bildet sich eine Verbin-

$$\text{III. } NO_2.C_6H_4.SO_2.N(H_3C)-C_6H_4.CH_3 \qquad \text{IV. } CH_3.HN.C_6H_2(CH_3)(SO_2.C_6H_5).NO_2,$$

dung von der Formel IV, die durch saure Reduktion die entsprechende Aminoverbindung liefert.

Unterwirft man sie dagegen der alkalischen Reduktion, so entsteht zunächst eine Azoxy-, dann eine Azo- und Hydrazoverbindung, welch letztere durch Säuren in das entsprechende Benzidin der Formel:

$$\begin{array}{c} NH_2 \\ C_6H_3.SO_2.C_6H_4.N<^{CH_3}_{H} \\ | \\ {}^{CH_3}_{H}>N.C_6H_4.SO_2.C_6H_3 \\ NH_2 \end{array}$$

umgelagert wird.

Organische Arbeiten verschiedener Natur.

Literatur: 2, 3, 11, 17, 19, 32, 35, 47, 36, 44, 55, 86, 96, 106, 107, 89.

Verbessertes Verfahren zur Darstellung der Sebacinsäure und Beschreibung eines Kobaltsalzes derselben.

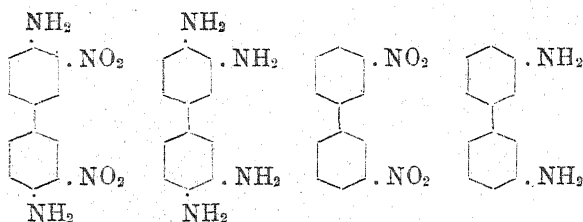
Untersuchung der Schwefelfarbstoffe von Croissant und Bretonnière.

Im Benzolvorlauf werden erhebliche Mengen von Äthylalkohol, neben Schwefelkohlenstoff und anderen Substanzen nachgewiesen.

Verfahren zur Darstellung von *p*-Phenylendiamin durch Reduktion von Aminoazobenzol in alkoholischer Lösung mit Zinnchlorür, ohne Zusatz von Säuren, wobei die freie Base erhalten wird.

Darstellung von Chloranil aus Dichlor-*p*-phenylendiamin durch Chlorat und Salzsäure, wobei sofort ein reineres Produkt gewonnen wird, als bei Anwendung von *p*-Phenylendiamin.

Ferner stellte Witt dar bezw. untersuchte Verbindungen der Formeln:

NH_2	NH_2		
$C_6H_2 . NO_2$	$C_6H_2 . NH_2$	$C_6H_4 . NO_2$	$C_6H_4 . NH_2$
$C_6H_2 . NO_2$	$C_6H_2 . NH_2$	$C_6H_4 . NO_2$	$C_6H_4 . NH_2$
NH_2	NH_2		

Er wies nach, daß der aus der letzteren Verbindung erhaltene, mit dem Kongorot isomere Farbstoff bedeutend gelbstichiger ist und nur geringe Affinität für Baumwolle zeigt. In dem bei der Darstellung des Dinitrotoluols erhaltenen flüssigen Nebenprodukte konnte von Witt und Noelting *m*-Nitrotoluol in erheblicher Menge nachgewiesen werden.

Die im Handelsxylidin enthaltenen Isomeren können nach einem Verfahren von Witt, D.R.-P. 34 854, getrennt werden.

Das Vorkommen des *p*-Xylidins, seine Darstellung und sein Verhalten beschrieb Witt gemeinsam mit E. Noelting und S. Forel. Durch Sulfonieren des Handelsxylidins erhält man eine schwer lösliche Sulfosäure, die dem *as.-m*-Xylidin, und eine leicht lösliche, die dem *p*-Xylidin entspricht. Aus diesen Säuren können die Xylidine regeneriert werden. Seit jener Zeit hat man einfachere Methoden erfunden, die denselben Zweck erfüllen.

Anschließend an seine Arbeiten über Farbstoffe aus Nitrosodimethylanilin, untersuchte Witt auch das Verhalten alkylierter Diamine gegen salpetrige Säure, und stellte fest, daß das Tetramethyl-*m*-phenylendiamin mit Leichtigkeit eine Nitrosoverbindung liefert, die sich in ihren Reaktionen dem Nitrosodimethylanilin in jeder Beziehung an die Seite stellt.

Bei der Oxydation mit ozonisierter Luft sind die Ausbeuten an Aldehyden aus Phenolen mit ungesättigten Seitenketten sehr schlechte:

1.4 % Anisaldehyd aus Anethol, 0.35 % Vanillin aus Eugenol und 2 % aus Isoeugenol.

Schließlich sei noch auf ein Verfahren Witts zur Gewinnung von Reinstärke aus Rohstärke hingewiesen, das in dem D.R.-P. 88 447 beschrieben ist. (Mit Siemens & Halske.) Durch aufeinander folgendes Behandeln mit Permanganat und Salzsäure werden die Verunreinigungen zerstört und die Membran in Oxycellulose verwandelt. Man löst alsdann in Alkali und fällt mit Säure.

Zu erwähnen sind endlich noch folgende Arbeiten auf dem Farbstoffgebiete, die mehr zusammenfassender und referierender Natur sind. In ihnen findet sich aber manche, nicht anderweitig veröffentlichte, eigene Beobachtung und, wie bei einem Autor wie Witt nicht anders zu erwarten, mancher originelle Ausblick.

Indigo (artificial) and Indigoid Dye-stuffs. In Thorpe's Dictionary of applied chemistry (neueste Auflage). Weiter, Triphenylmethane Colouring Matters, in der ersten Auflage desselben Werkes. Die Fabrikation des α-Naphthylamins (Chemische Industrie **1887**, Nr. 6). Über die Homologen des Anilins und ihre fabrikmäßige Trennung (ibid. Nr. 1). Die technische Synthese des Acetylens (ibid. **1895**, Nr. 4). Über das Argon (ibid. **1895**, Nr. 4).

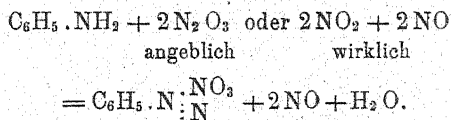
Fortschritte der chemischen Technologie der Textilfasern (Dinglers polytechnisches Journal, 69. Jahrg., Bd. **270**, H. 6 u. 7, und 71. Jahrg., Bd. **275**, H. 4 u. 5). Progress in the manufacture and use of artificial colouring matters (Journal of the American Chemical Society, Vol. XV, No. 8, August 1893). La synthèse de l'indigo (mit Noelting) im Bulletin de la Société Industrielle de Mulhouse (1881).

Anorganische Arbeiten.

Literatur: 22, 46, 88, 92, 95, 97.

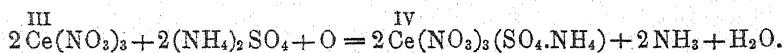
Die durch Behandeln von Arsenigsäureanhydrid mit Salpetersäure erhaltenen roten Dämpfe, welche als Salpetrigsäureanhydrid, N_2O_3, angesehen werden, sind, wie Witt nachgewiesen, ein Gemisch von NO_2 und NO. Wenn man sie nämlich in Anilin einleitet, das in einem indifferenten Lösungsmittel, z. B. in Benzol, gelöst ist, so scheidet sich Diazobenzolnitrat aus, während Stickoxyd entweicht:

$$C_6H_5 . NH_2 + \underset{\text{angeblich}}{2 N_2 O_3} \text{ oder } \underset{\text{wirklich}}{2 NO_2 + 2 NO}$$

$$= C_6H_5 . N \genfrac{}{}{0pt}{}{\cdot NO_3}{\vdots N} + 2 NO + H_2 O.$$

In dem D.R.-P. 34 395 gibt Witt ein Verfahren zur Darstellung von Salzsäure und Ammoniak aus dem Salmiak des Ammoniaksoda-

Prozesses mittels Phosphorsäure an. Die nach Ausscheidung des Natriumbicarbonats bleibenden Laugen werden eingedampft und aus dem Rückstande das Chlorammonium durch Sublimation gewonnen. Durch Behandeln mit Phosphorsäure werden Salzsäure und Diammoniumphosphat erhalten. Letzteres endlich liefert durch Erhitzen Ammoniak und Metaphosphorsäure: $(NH_4)_2HPO_4 = 2NH_3 + H_2O + HPO_3$. Das Verfahren ist nur an der Schwierigkeit gescheitert, Gefäße zu finden, welche der Einwirkung der Metaphosphorsäure bei hoher Temperatur widerstehen, und es ist deshalb durchaus nicht ausgeschlossen, daß es noch einmal technisch werden kann.

Mit Walter Theel veröffentlichte Witt Beiträge zur Kenntnis der Ceriterden. Die Abscheidung des Cers aus den Gemischen mit seinen Begleitern geschah durch Versetzen der salpetersauren Lösung der Nitrate mit Ammoniumsulfat:

$$2\overset{III}{Ce}(NO_3)_3 + 2(NH_4)_2SO_4 + O = 2\overset{IV}{Ce}(NO_3)_3(SO_4.NH_4) + 2NH_3 + H_2O.$$

Beim Kochen scheidet sich basisches Cer-Salz aus, während die anderen Metalle der Gruppe in Lösung bleiben.

Mit Kurt Ludwig berichtete Witt über ein einfaches Verfahren zur Darstellung von Bariumnitrit. Ein Gemisch von 1 Mol. Chlorbarium und 2 Mol. Natriumnitrit wird in eine gesättigte kochende Lösung von Natriumnitrit eingetragen, wobei in der Hitze Chlornatrium ausfällt. Nach Abfiltrieren desselben und Erkaltenlassen krystallisiert reines Bariumnitrit aus.

Laboratoriumsapparate.

Literatur: 41, 48, 79.

Jedermann weiß, wieviel Zeit und Mühe sich beim Arbeiten im Laboratorium durch Anwendung passend gewählter Apparate ersparen läßt. Man muß also stets den Fachgenossen dankbar sein, wenn sie die kleinen Hand- und Kunstgriffe, die sie ersonnen und ausgeprobt haben, durch Veröffentlichung zum Gemeingut machen. Witt hatte ein besonderes Geschick im Arbeiten und war auch ein vorzüglicher Glasbläser. Er hatte eine besondere Freude daran, sich hübsche Apparate zusammenzustellen. Veröffentlicht hat er leider bei weitem nicht alles, was er auf diesem Gebiete geleistet hat. Immerhin sind die von ihm zuerst eingeführten durchlöcherten Platten, sein mechanischer Rührer und seine sehr zweckdienliche Laboratoriumspresse Gemeingut aller chemischen Institute geworden.

E. Noelting.

Arbeiten von Otto N. Witt,

welche in den Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft veröffentlicht sind.

6. **1873.**

1. Darstellung von α-Naphthoesäure, S. 448.

7. **1874.**

2. Darstellung und Salze der Sebacinsäure, S. 219.
3. Farbstoffe von Croissant und Bretonnière, S. 1530.
4. Derivate des *m*-Dichlorbenzols, S. 1601, 1746.

8. **1875.**

5. Zur Kenntnis des 1.3-Dichlorbenzols und seiner Derivate, S. 143.
6. Über 1.3.4.5-Dichlornitranilin, S. 820.
7. Über das Diphenylnitrosamin (I), S. 855.
8. Über Additionsprodukte aromatischer Amine und über eine neue Methode zur Darstellung gechlorter Aniline, S. 1226.

9. **1876.**

9. Zur Kenntnis des Baues und der Bildung färbender Kohlenstoffverbindungen, S. 522.
10. Über das Verhältnis der chemischen Konstitution eines aromatischen Körpers zu seiner färbenden Kraft, S. 950.

10. **1877.**

11. Über Phenylendiamin, S. 296.
12. Zur Geschichte des Chrysoidins, S. 350.
13. Das Chrysoidin und seine Umwandlungen, S. 654.
14. Wechselwirkung von Aminen und Amidoazoverbindungen; Bildung der Induline und Safranine, S. 873.
15. Einwirkung von primären Aminen auf Diphenylnitrosamin (II), S. 1309.
16. Neue Farbstoffe aus Azoderivaten und Sulfosäuren, S. 1509.
17. Äthylalkohol im Steinkohlenteer, S. 2227.

11. **1878.**

18. Über aromatische Nitrosamine (III), S. 755.
19. Methylchlorid aus Vinasse, S. 807.

12. **1879.**

20. Über Azoderivate des Diphenylamins und Diphenylnitrosamins (IV), S. 258.
21. Über neue Farbstoffe, S. 931.
22. Darstellung und Konstitution der Salpetrigsäure-Dämpfe, S. 2188.
23. Über Amidoderivate des Diphenylamins (mit R. Nietzki), S. 1399.

14. **1881.**

24. Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen durch Einwirkung von Nitrosokörpern oder Chinonchlorimiden auf aromatische *m*-Diamine (D. R.-P. 15272), S. 2434.
25. Darstellung blauer und violetter Farbstoffe (mit Horace Koechlin) (D. R.-P. 15915), S. 2714.

15. **1882.**

26. Darstellung von Farbstoffen durch Einwirkung von Nitrosokörpern oder Chinonchlorimiden auf aromatische Monamine (D. R.-P. 19 224), S. 2645.
27. Darstellung von blauen Farbstoffen (mit E. Thomas) (D. R.-P. 17 340), S. 968.

16. **1883.**

28. Untersuchungen über die Indulingruppe (mit E. Thomas), S. 1102.

17. **1884.**

29. Zur Kenntnis der Induline, S. 74.
30. Über die Indophenole, S. 76.
31. Über *o*-Amidoazoverbindungen (mit E. Noelting), S. 77.

18. **1885.**

32. Über Nitrosoderivate aromatischer Diamine, S. 877.
33. Über eine neue Gruppe von Farbstoffen (I), S. 1119.
34. Über eine einfache Methode zur Darstellung von Azokörpern, S. 2912.
35. Über das flüssige Nebenprodukt des 1.2.4-Dinitrotoluols (mit E. Noelting), S. 1336.
36. Über das Vorkommen des *p*-Xylidins, seine Darstellung und sein Verhalten (mit E. Noelting und S. Forel), S. 2664.

19. **1886.**

37, 38. Zur Kenntnis der isomeren α-Naphthylaminsulfosäuren, S. 55, 578.
39. Über die Eurhodine, eine neue Klasse von Farbstoffen (II), S. 441.
40. Über die Eurhodine (III), S. 914.
41. Über eine neue Filtriervorrichtung, S. 918.
42. Zur Konstitution der Naphthionsäure und des Kongorotes, S. 1719.
42a. Über Dinitronaphthylamin, S. 2032.
43. Über die Eurhodine und Laurents Naphthase (IV), S. 2791.
44. Über die Wechselwirkung zwischen Acetessigester und aromatischen Diaminen, S. 2977.
Berichtigung diesbezüglich, S. 3299.
45. Zur Konstitution der Safranine, S. 3121.
46. Verfahren zur Darstellung von Salzsäure und Ammoniak aus dem Salmiak des Ammoniaksoda-Prozesses mittels Phosphorsäure (D. R.-P. 34395), R., S. 224.
47. Verfahren zur Trennung der im Handelsxylidin enthaltenen Isomeren (D. R.-P. 34 854), R., S. 276.
48. Über eine einfache Wasserluftpumpe, R., S. 669.

20. **1887.**

49. Über eine neue Bildungsweise der Azine, S. 571.
50. Zur Kenntnis der isomeren Tolunaphthazine und des Wollschwarz, S. 577.
51. Zur Kenntnis der Azoniumbasen, S. 1183.
52. Zur Kenntnis der Induline und Azophenine, S. 1538.
53. Zur Kenntnis des Azophenins, S. 2659.

54. Verfahren zur Darstellung von Naphthalinrot und analogen roten Farbstoffen, R., S. 755.
55. Über einige Derivate des Benzidins (mit Ph. Brunner), S. 1023.
56. Über einige Derivate des Naphthophenazins (mit Ph. Brunner), S. 2660.
57. Über Azine des Chrysochinons (mit C. Liebermann), S. 2442.

21. **1888.**

58. Über Derivate des α-Naphthols, S. 321.
59. Über Eurhodine und Safranine, S. 719.
60. Über Naphthalinderivate, S. 726.
61. Zur Kenntnis der Eurhodine, S. 2418.
62. Reduktionsprodukte aus Azofarbstoffen der Naphthalinreihe, S. 3468.
63. Über die Konstitution der β-Naphthol-α-monosulfosäure, S. 3489.
64. Verfahren zur Darstellung violetter Azofarbstoffe durch Einwirkung von Dinitrodiazobenzol auf die Mono- und Disulfosäuren des β-Naphthylamins (D. R.-P. 44177), R., S. 813.

23. **1890.**

65. Über die Cyanamine, eine neue Gruppe von Farbstoffen, S. 2247.
66. Über Abkömmlinge des Indazols (mit E. Noelting und E. Grandmougin), S. 3635.
67. Verfahren zur Darstellung von Amido-β-naphthol und α,β-Dioxynaphthalindisulfosäuren (D. R.-P. 49857). R., S. 128.
68. Verfahren zur Darstellung von Metallbeizen färbenden Azofarbstoffen aus β-Naphthohydrochinonsulfosäure (D. R.-P. 49872), R., S. 47.
69. Verfahren zur Darstellung von Metallbeizen färbenden Azofarbstoffen aus β-Dioxynaphthalin (D. R.-P. 49979), R., S. 132.
70. Verfahren zur Darstellung von α,β-Dioxynaphthalinmonosulfosäure (D. R.-P. 50506), R., S. 218.

24. **1891.**

71. Zur Kenntnis der Azoniumbasen, S. 1511.
72. Über Sulfosäuren des β-Naphthochinons, S. 3154.
73. Zur Kenntnis der α-Naphthol-α-sulfosäure (mit H. Kaufmann), S. 3157.

25. **1892.**

74. Über Sulfosäuren des Amido-α-naphthols und des α-Naphthochinons, S. 735.
75. Über die Reduktionsprodukte alkylierter Azofarbstoffe der Naphthalinreihe (I) (mit Christoph Schmidt), S. 1013.
76. Zur Kenntnis der Azoniumbasen (II) (mit Christoph Schmidt), S. 2003.
77. Über Abkömmlinge des Indazols (II) (mit E. Noelting und E. Grandmougin), S. 3149.
78. Verfahren zur Darstellung eines grünlichblauen basischen Farbstoffes aus Naphtholviolett (D. R.-P. 61662), R., S. 486.

26. **1893.**

79. Über einige neue Laboratoriumsapparate, S. 1694.
80. Über Azoderivate des Brenzcatechins (mit Friedrich Meyer), S. 1072.

81. Über Azoderivate des Hydrochinons (mit Ed. E. Johnson), S. 1908.
82. Über die Reduktionsprodukte alkylierter Azofarbstoffe der Naphthalinreihe (III) (mit Hans von Helmolt), S. 2351.

27. **1894.**

83. Über die Reduktionsprodukte alkylierter Azofarbstoffe der Naphthalinreihe (IV) (mit Arthur Buntrock), S. 2358.
84. Über naphthylierte Benzolsulfamide und Toluolsulfamide (mit Georg Schmitt), S. 2370.
85. Verfahren zur Darstellung eines am Stickstoff alkylierten Eurhodins (D. R.-P. 75911), R., S. 911.

28. **1895.**

86. Verfahren zur Darstellung von *p*-Phenylendiamin durch Reduktion von Amidoazobenzol (D. R.-P. 80315), R., S. 526.

29. **1896.**

87. Einiges über seltene Erden, R., S. 625.
88. Notiz über einen Prozeß zur Fabrikation von Salzsäure (vergl. Nr. 46), R., S. 952.
89. Verfahren zur Gewinnung von Reinstärke aus Rohstärke (mit Siemens & Halske) (D. R.-P. 88447), R., S. 896.
90. Über Naphthacetol (mit J. Dedichen), S. 2945.

30. **1897.**

91. Studien über Anilinazo-α-naphthol (mit J. Dedichen), S. 2655.

33. **1900.**

92. Beiträge zur Kenntnis der Ceriterden (mit Walter Theel), S. 1315.

34. **1901.**

93. Über den α-Naphthol-äthyläther und Abkömmlinge desselben (mit Franz Schneider), S. 3171.
94. Nekrolog auf Ferdinand Tiemann, S. 4403.

36. **1903.**

95. Über ein einfaches Verfahren zur Darstellung von Bariumnitrit (mit Kurt Ludwig), S. 4384.
96. Über ein verbessertes Verfahren zur Darstellung von Chloranil (mit Toeche-Mittler), S. 4390.

37. **1904.**

97. Über die Darstellung von Bariumnitrit, Erwiderung an Hrn. Meyerhoffer (mit Kurt Ludwig), S. 382.

39. **1906.**

98. Ein neues Nitrierungsverfahren (mit A. Utermann), S. 3901

40. **1907.**

99. Die Entwicklung der technischen Chemie, S. 4644.

41. **1908.**

100. Beiträge zur Kenntnis der Nitrierung des Anilins und seiner Abkömmlinge (mit E. Witte), S. 3090.

42. **1909.**

101. Über die Diazotierung schwach basischer, schwer löslicher, primärer Amine und einige damit zusammenhängende Vorgänge, S. 2958.

45. **1912.**

102. Studien über Abkömmlinge des Azobenzols (mit Ed. Kopetschni), S. 1134.

46. **1913.**

103. Untersuchungen über substituierte Arylsulfamide (mit D. Uermenyi), S. 296.

47. **1914.**

104. Über Umlagerungen bei Arylsulfamiden der *m*-Nitrobenzolsulfosäure (mit H. Truttwin), S. 2786.
105. Über Umlagerungen in der Gruppe der Acetonaphthole (mit Otto Braun), S. 3216.

48. **1915.**

106. Über das Verhalten von Phenolen mit ungesättigten Seitenketten gegen Ozon, S. 231.
107. Nochmals das Verhalten von Phenolen mit ungesättigten Seitenketten gegen Ozon, S. 698.
108. Zur Kenntnis der Naphthalin-monosulfosäuren (erste Mitteilung), S. 743.

Veröffentlichungen der Dozenten, Assistenten und Studierenden
aus dem
Technisch-Chemischen Institut in Charlottenburg von 1905—1914[1].

1905.

F. Ullmann und Emil Bühler: Über Synthesen von Aminonaphthacridinen. Ztschr. f. Farben- u. Textilindustrie, IV, H. 22. — F. Ullmann und Robert Fitzenkam: Über Oxyacridine. B. 38, 3787. — F. Ullmann und R. von Wurstemberger: Untersuchungen in der Fluorenreihe. B. 38, 4105. — F. Ullmann und J. Tscherniack, Über Diphenyl-*o*-phenoxylendihydroanthracen. B. 38, 4110.

1906.

F. Ullmann und Hans W. Ernst: Über eine neue Synthese von Phenylacridon-Derivaten. B. 39, 298. — F. Ullmann und E. Broido: Über Chlordinitrobenzophenon und dessen Umwandlung in Dinitrophenylacridinderivate. B. 39, 356. — F. Ullmann und A. Stein: Über Diphenylendioxyd. B. 39, 622. — F. Ullmann und R. Maag: Über Chinacridon. B.

---

[1]) Eine Liste der vor 1905 veröffentlichten Arbeiten konnte ich mir leider nicht verschaffen. Für die Zusammenstellung der obigen bin ich Hrn. Prof. Ullmann zu großem Danke verpflichtet.

39, 1693. — F. Ullmann und P. Sponagel: Über Phenylierung von Phenolen. A. 350, 83—107. — F. Ullmann und L. Panchaud, Synthese des Euxanthons. A. 350, 108—117. — F. Ullmann und W. Denzler: Über o-Aminobenzophenon-Derivate. B. 39, 4332. — A. Binz: Zur Kenntnis der Schwefelfarben der Methylenviolettgruppe. Ch. I. 29, 295.

1907.

F. Ullmann und J. Korselt: Über Dichlordiphenylsulfon. B. 40, 641. — F. Ullmann und R. Maag: Über *N*-Phenyl-acridiniumverbindungen. B. 40, 2515. — F. Ullmann: Über Arylanthranilsäuren. A. 355, 312—358. — F. Ullmann und C. Wagner: Über Umsetzungen substituierter *o*-Chlorbenzoesäuren bei Gegenwart von Cu. A. 355, 359—371. — F. Ullmann, W. Bader und H. Labhardt: Umwandlung von Acridon in Phenylacridinderivate. B. 40, 4795. — L. Lehmann: Über die Fortschritte auf dem Gebiete der künstlichen organischen Farbstoffe in den Jahren 1904, 1905 und 1906. Ch. I. 30, 199, 226 und 250. — Irma Goldberg und Marie Nimeroosky: Über Triphenylamin und Triphenylamin-carbonsäure. B. 40, 2448.

1908.

F. Ullmann und M. Fukni: Über *o*-Amino-*p*-oxydiphenylamin. B. 41, 624. — F. Ullmann: Organisch-chemisches Praktikum. Verlag von S. Hirzel, Leipzig. 26 Abb., 263 S. — F. Ullmann und G. Nadai: Über die Herstellung von *o*-nitrierten Aminen aus den entsprechenden Phenolderivaten. B. 41, 1870. — A. Zoellner: Zur Frage nach der chemisch-physikalischen Natur des Porzellans. Ch. I. 31, 212—217. Veranlaßt von Witt und Spitzer. — F. Ullmann: Über die Verwendung von Chlor in der organischen Großindustrie. Ch. I. 31, 405. — C. von Girsewald: Peroxyde und Persalze. Ch. I. 31, 443. — F. Ullmann und M. Gschwind: Studien in der Stilbenreihe. B. 41, 2291. — F. Ullmann und R. Dahmen: Über Diphenylamin-Derivate. B. 41, 3744. — F. Ullmann und W. Bruck: Studien über 2.4-Dinitro-naphthol. B. 41, 3932. — F. Ullmann und W. Bruck: Studien über Styphninsäure. B. 41, 3939. — L. Lehmann: Über die Fortschritte auf dem Gebiete der künstlichen organischen Farbstoffe im Jahre 1907. Ch. I. 31, 233, 264.

1909.

C. von Girsewald und A. Wolokitin: Zur Kenntnis der Kaliumperborate. B. 42, 865. — Irma Goldberg und H. Friedmann: Die Sulfosäuren des Anthrachinons und seiner Derivate. Ch. I. 32, 477—484, 549—556, 605—612, 669—676, 706—716. — F. Ullmann und K. Jüngel: Über Aminooxydiphenylamine. B. 42, 1077. — F. Ullmann: Studien über aromatische Verbindungen mit labilem Halogen. A. 366, 79—118. — F. Ullmann: Notiz über die Herstellung von Benzolsulfochlorid. B. 42, 2057. — F. Ullmann und K. Brittner: Über die Herstellung von Oxyuvitinaldehyd aus *p*-Kresol. B. 42, 2539. — F. Ullmann und R. Heisler: Über die Herstellung von Azinen aus Nitroso-naphtholen und *o*-Phenylendiamin. B. 42, 4263. — L. Lehmann: Über die Fortschritte auf dem Gebiete der künstlichen organischen Farbstoffe im Jahre 1908. Ch. I. 32, 328, 362.

1910.

F. Ullmann und E. Cassirer: Studien in der Acenaphthenreihe. B. **43**, 439. — F. Ullmann: Studien in der Anthrachinonreihe. B. **43**, 536. — F. Ullmann und Ch. Groß: Über Biphenylensultam. B. **43**, 2694. — F. Ullmann und A. Schmid: Über die Einwirkung von Bornylchlorid auf aromatische Amine. B. **43**, 3201. — C. von Girsewald: Peroxyde und Persalze. Ch. I. **33**, 95.

1911.

F. Ullmann und W. van der Schalk: Über Anthrachinon-carbonsäure. B. **44**, 128. — F. Ullmann und E. Kopetschni: Über 3.5-Dibromanthranilsäure. B. **44**, 425. — F. Ullmann und Otto Fodor: Über Aminoanthrachinon. A. **380**, 317. — F. Ullmann und Otto Fodor: Über Anthrachinonazin. A. **380**, 324. — F. Ullmann und Masuo Sané: Über Anthrachinon-1.2-acridon. A. **380**, 336. — F. Ullmann und Paul Ochsner: Anthrachinon-2.1-acridon und Anthrachinondiacridon. A. **381**, 1. — F. Ullmann und Gerhard Billig: Über Dichloranthrachinone. A. **381**, 11. — L. Lehmann: Über die Fortschritte auf dem Gebiete der künstlichen organischen Farbstoffe im Jahre 1910. Ch. I. **34**, 280, 309. — F. Ullmann und Masuo Sané: Über eine neue Synthese von Trioxythioxanthonen. B. **44**, 2146.

1912.

C. Frhr. v. Girsewald: Peroxyde und Persalze. Ch. I. **35**, 35. — F. Ullmann und W. van der Schalk: Über Anthrachinon-1-carbonsäure. A. **388**, 199. — F. Ullmann und W. Minajeff: Über 4-Chloranthrachinon-1-carbonsäure. A. **338**, 217. — F. Ullmann und W. Minajeff: Über die die Einwirkung von Kupfer auf Chloranthrachinone. B. **45**, 687. — Irma Ullmann und F. Ullmann: Über Thiodiphenylamine der Anthrachinonreihe. B. **45**, 832. — R. Lesser und R. Weiß: Über den »Selenindigo« (Bisselenonaphthenindigo) und selenhaltige aromatische Verbindungen (I). B. **45**, 1835. — F. Ullmann und D. Uerményi: Über Anthrachinon-xanthone. B. **45**, 2259. — Felix H. Witt: Über das *o*-Aminoazobenzol. B. **45**, 2380. — C. Frhr. v. Girsewald: Beiträge zur Kenntnis des Wasserstoffsuperoxyds. Über die Einwirkung des Wasserstoffperoxyds auf Hexamethylentetramin. B. **45**, 2571. — W. D. Treadwell: Über die elektroanalytische Bestimmung des Kupfers in Pyriten. Ch. Z. **36**, 961. — W. D. Treadwell: Studie über die Porosität keramischer Massen. Sprechsaal **1912**, 41. — F. Ullmann und J. Gnaedinger: Über Indamine. B. **45**, 3437.

1913.

W. D. Treadwell: Über die elektroanalytische Trennung des Kupfers von Wolfram und Molybdän. Z. El. Ch. **1913**, 219. — F. Ullmann und K. L. Klingenberg: Über 2-Methylanthrachinon. B. **46**, 712. — P. Müller und V. Ujlak: Über den Einfluß verschiedener Flußmittel auf die mechanische Widerstandsfähigkeit keramischer Massen. Dissert. z. Erlang. d. Würde eines Dr.-Ing. an d. Kgl. Techn. Hochsch. zu Berlin, 1912. — D.

Treadwell und K. S. Guiterman: Über die Trennung des Cadmiums vom Zink. Fr. **1913**, 459. — O. Gerngroß: Über die Benzoylierung von Imidazolderivaten. B. **46**, 1908. — O. Gerngroß: Über den Reaktionsmechanismus bei der Aufspaltung von Imidazolderivaten durch Benzoylchlorid und Alkali. B. **46**, 1913. — H. Wrede: Die Anwendung von Maisstärken in der Papierfabrikation. Papier-Ztg. Nr. 27, 28. Jahrg. — O. Gerngroß: Aufklärung des Reaktionsmechanismus bei der Aufspaltung von Imidazolderivaten durch Benzoylchlorid und Alkali. Ch. Z. **1913**, 1167; Z. Ang. **1913**. — R. Lesser: Über die Methylnaphthaline. A. **492**, 1. — Felix H. Witt: Über *o*-Aminoazobenzol (2. Mitteilung). B. **46**, 4557. — R. Lesser und R. Weiß: Über halogensubstituierte Phthalsäuren und Anthranilsäuren. B. **46**, 3937. — C. v. Girsewald: Über die Fortschritte auf dem Gebiete der Peroxyde und Persalze seit dem 1. Juli 1913. Ch. I. **1913**, 23/24. — R. Lesser und R. Weiß: Über selenhaltige aromatische Verbindungen (II). B. **46**, 2640.

1914.

E. Kopetschni und L. Karczag: Über die Darstellung von Salicylsäurechlorid. B. **47**, 235. — C. v. Girsewald: Anorganische Peroxyde und Persalze. Samml. Vieweg, Heft 2. — W. Treadwell: Akkumulatoren. Enzyklopädie d. techn. Chemie, herausgeg. von F. Ullmann. — A. Schaarschmidt: Über eine neue Methode zur Darstellung cyclischer Ketone (I). A. **405**, 95. — R. Lüders: Synthetische Arzneimittel. Enzyklopädie d. techn. Chemie, herausgeg. von F. Ullmann.

Sitzung vom 24. Juli 1916.

Vorsitzender: Hr. H. Wichelhaus, Präsident.

Das Protokoll der Sitzung vom 26. Juni wird genehmigt.

Der Vorsitzende begrüßt das auswärtige Mitglied, Hrn. M. Claasz aus Danzig-Langfuhr, und setzt die Versammlung von folgenden Todesfällen aus dem Mitgliederkreise in Kenntnis:

»Am 28. Juni 1916 starb in Homburg v. d. Höhe Dr.

Ferdinand Fischer,

weil. Professor der chemischen Technologie an der Universität Göttingen, im Alter von 74 Jahren.

Ferdinand Fischer war einer der ersten Vertreter der chemischen Technologie an den deutschen Universitäten; er wirkte unermüdlich durch Wort und Schrift für die Ausbildung dieses Faches und seiner Vertreter.

Im Jahre 1887 begründete er die Deutsche Gesellschaft für angewandte Chemie, aus der sich im Jahre 1897 der Verein Deutscher Chemiker entwickelte. Gleichzeitig wurde die von Ferdinand Fischer geschaffene Zeitschrift für angewandte Chemie zum Vereinsorgan gewählt.

In mancher Beziehung setzte Fischer das Lebenswerk Rud. von Wagners fort, so in der Bearbeitung des Jahresberichts über die Leistungen der chemischen Technologie und des Handbuchs der chemischen Technologie.

Besonders bearbeitete er die chemische Technologie des Wassers und diejenige der Brennstoffe.

Noch im Jahre 1910 begründete er ein größeres Sammelwerk: Chemische Technologie in Einzeldarstellungen.

Von den Mitgliedern der Gesellschaft sind auf dem Felde der Ehre gefallen:

Dr. Georg List, Leverkusen,
Dr. Willi Loewenstein, Berlin.«

Die Versammelten erheben sich zur Ehrung der Toten von ihren Sitzen.

Mit dem Eisernen Kreuz I. Klasse wurden ausgezeichnet die HHrn.: Dr. Arnold Hess, Höchst a. M. und Dr. Ernst Nottbohm, Hamburg; das Eiserne Kreuz II. Klasse erhielt Hr. Prof. Dr. G. Lockemann, Berlin.

Der Schriftführer verliest den weiter unten abgedruckten Auszug aus dem Protokoll der Sitzung des engeren Vorstandsausschusses vom 3. Juli d. J.

Die Schweizerische Naturforschende Gesellschaft hat die Mitglieder der Deutschen Chemischen Gesellschaft unter Einsendung eines ausführlichen Programms zu ihrer vom 6. bis 9. August 1916 in Tarasp-Schuls-Vulpera stattfindenden 98. Jahresversammlung eingeladen.

Als außerordentliche Mitglieder sind aufgenommen:

Hr. Adam, H., Altona-Ottensen;
» Doornkaat Koolman, Dr. C. ten, Charlottenburg;
» Doornkaat Koolman, Fritz ten, Hermsdorf b. Berlin;
Hr. Matievic, A., Klagenfurt;
» Staudacher, M., Mettmann bei Düsseldorf;
Frl. Krahmer, A., Berlin.

Als außerordentliche Mitglieder werden vorgeschlagen die HHrn.:

Bauch, H., Laboratorium für angewandte Chemie der Kgl. Universität, Würzburg (durch A. Heiduschka und F. Mylius);
Klotz, J. R. M., 32 Liberty Street, New York, N. Y. (durch D. D. Berolzheimer und D. W. Jayne);
Schmelzer, Alb., Am Grün 33, Marburg (durch K. v. Auwers und W. Strecker);
Drathen, E. v., Grolmanstr. 14, Charlottenburg (durch W. Traube und F. Sachs);
Burger, Bruno, Dovestr. 4, Nürnberg (durch H. Wichelhaus und A. Stock).

In der Sitzung wurden folgende Vorträge gehalten:

1. M. Claasz: Über das Indigo-Chromophor. — Vorgetragen vom Verfasser.
2. H. Großmann, J. Mannheim: Zur Bestimmung des Kupfers und Nickels. — Vorgetragen von H. Großmann.

Der Vorsitzende: H. Wichelhaus.   Der Schriftführer: A. Stock.

Auszug aus dem
Protokoll der Sitzung des engeren Vorstands-Ausschusses
vom 3. Juli 1916.

Anwesend die HHrn. Vorstandsmitglieder: H. Wichelhaus, W. Marckwald, F. Mylius, F. Oppenheim, A. Stock, sowie der Leiter der Abteilung für chemische Sammelliteratur Hr. P. Jacobson.

Auszug aus Nr. 34. Der Ausschuß genehmigt den Abschluß eines Vertrages mit Hrn. Dr. M. K. Hoffmann über die Bearbeitung von Ergänzungsbänden zu seinem »Lexikon der anorganischen Verbindungen«.

38. Die Deutsche Bunsengesellschaft hat unter dem 25. Mai 1916 Maßnahmen angeregt, welche von mehreren Vereinen gemeinschaftlich unternommen werden sollen, um einem nach dem Krieg zu befürchtenden Mangel an Assistenten durch Sammlung von Mitteln zur Gewährung von Beihilfen an würdige Anwärter für Assistentenstellen vorzubeugen. Die an die Deutsche Chemische Gesellschaft gerichtete Aufforderung, bei der Vorbereitung und Ausführung des Unternehmens mitzuwirken, wurde angenommen; Hr. H. Wichelhaus wird zum Vertreter der Gesellschaft für diese Angelegenheit gewählt.

Der Vorsitzende: H. Wichelhaus. — Der Schriftführer: F. Mylius.

Mitteilungen.

192. O. Hönigschmid: Über Radioelemente.

[Vortrag, gehalten vor der Deutschen Chemischen Gesellschaft am 3. Juni 1916.]

(Eingegangen am 10. Juli 1916.)

Hochverehrte Anwesende!

Der Vorstand der Deutschen Chemischen Gesellschaft hat mir die Ehre erwiesen, mich zu einem zusammenfassenden Vortrage über die Radioelemente einzuladen. Gerne komme ich dieser Aufforderung nach und will mich bemühen, Ihnen einen kurzen Überblick zu bieten über die Ergebnisse, welche die radiochemische Forschung in den letzten Jahren zutage gefördert, Ergebnisse, die nicht ohne Einfluß bleiben können auf einige der wichtigsten chemischen Grundanschauungen.

Meine Aufgabe wird mir wesentlich dadurch erleichtert, daß Geheimrat Marckwald[1]) vor 8 Jahren von dieser Stelle aus Ihnen einen

[1]) Marckwald, B. 41, 1524 [1908].

zusammenfassenden Bericht über den damaligen Stand der radioaktiven Forschung erstattet hat. Soweit die rein physikalische Seite dieses Wissensgebietes in Betracht kommt, waren damals schon alle wesentlichen Ergebnisse erzielt, das kunstvolle Gebäude der Radioaktivität stand fertig da, alle neuen Erscheinungen, die zu der Erkenntnis vom Werden und Vergehen der Elemente führten, waren erkannt und hatten ihre Erklärung durch die bereits allgemein anerkannte Zerfallstheorie von Rutherford und Soddy gefunden. Natürlich blieb seither die physikalische Erforschung dieses Gebietes nicht stille stehen; doch was sie an wichtigen Resultaten gebracht, vermochte an den 1908 erreichten Erkenntnissen, speziell soweit dieselben den Chemiker interessieren, nichts wesentliches zu ändern. Es wurden anfängliche Irrtümer beseitigt, Lücken ausgefüllt, neue Eigenschaften der verschiedenen Strahlungsarten festgestellt, und vor allem die Zahl der Radioelemente durch neue Entdeckungen wesentlich vermehrt.

Sie haben aber, meine Herren, einen Experimentalchemiker mit der Aufgabe betraut, Ihnen einen zusammenfassenden Überblick über die Radioelemente zu bieten, und daher glaube ich Ihres Einverständnisses sicher zu sein, wenn ich mich in meinen Ausführungen auf die Chemie der Radioelemente beschränke, nicht aber eingehe auf die physikalischen Untersuchungen radioaktiver Substanzen, soweit sie nicht in ihren Ergebnissen den Chemiker unmittelbar tangieren.

Freilich will ich, um nur einiges von den physikalischen Forschungen seit 1908 hervorzuheben, erwähnen, daß erst das genaue Studium der Absorption der α-Strahlen durch Rutherford und seine Mitarbeiter, wie Geiger, Marsden, Darwin u. a. zu der Erkenntnis der Notwendigkeit führte, im Atom einen Kern mit dem Radius von ca. 10^{-13} cm als Träger der positiven Ladung zu trennen von den Elektronenhüllen vom Radius 10^{-8} cm, die das Atomvolumen, die bisher definierte Atomgröße, charakterisieren.

Dies führte zur Aufstellung der von Rutherford, Bohr u. a. studierten Atommodelle, die bereits zur Berechnung der Spektren der einfachsten Elemente verwendet werden konnten.

Das Studium der magnetischen Spektren der β-Strahlen durch Baeyer, Hahn und Meitner, weiter durch Danysz, Rutherford und Robinson, Chadwick brachte die Erkenntnis, daß Radioelemente, die bei ihrer Umwandlung nur ein β-Teilchen emittieren, β-Strahlen verschiedener Geschwindigkeiten liefern.

Die Erkenntnis der Wellennatur der γ-Strahlen — Wellenlänge von ca. 10^{-9} cm —, die uns durch Rutherford und Andrade vermittelt wurde, legte ihre Beziehung zu den Röntgen-Strahlen endgültig klar.

Geradezu wie die Erfüllung eines Traumes muß es die Atomistiker berühren, daß es C. T. R. Wilson gelang, die Bahnspur einzelner α-Partikel, also der positiven Helium-Kerne, sichtbar zu machen und sogar die Wege einzelner Elektronen zu zeigen, Ergebnisse, die weniger drastisch, aber auch schon deutlich in den Photographien der α-Teilchen-Bahnen von Reinganum und Michl zu finden sind.

Das genaue quantitative Studium der Wärmeentwicklung zeigte, daß die beim Zerfall radioaktiver Elemente freiwerdende Energie nicht völlig durch die Verwandlung der Energie der bekannten Strahlungen aufgeklärt werden kann, sondern im zerfallenden Atom noch derzeit unbekannte Vorgänge angenommen werden müssen, die dazu einen Beitrag liefern.

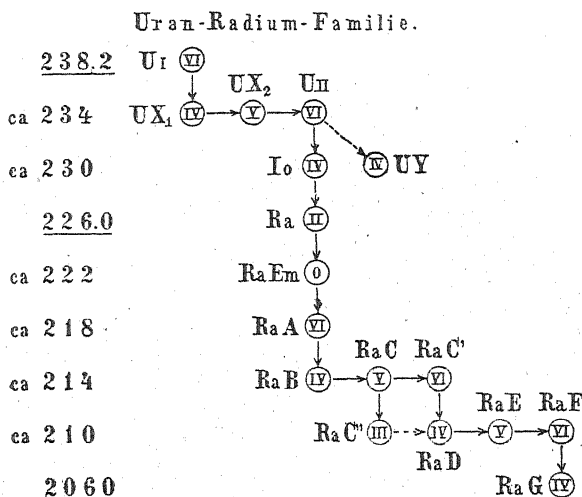
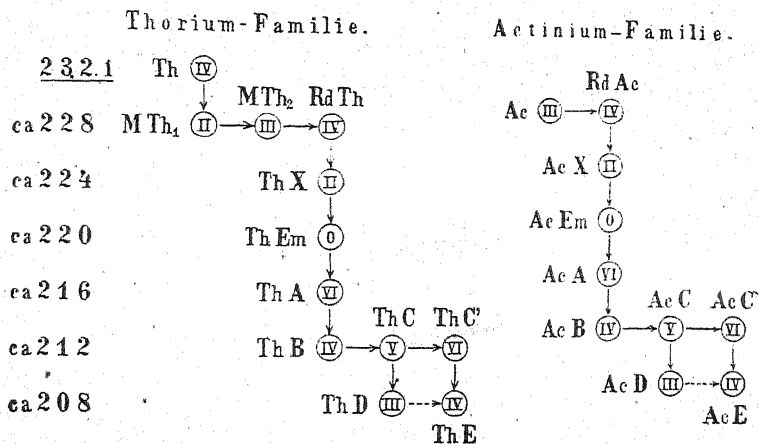
Erst die Herstellung international anerkannter Standards gleichzeitig durch M. Curie in Paris und im Wiener Radiuminstitut und die Ausarbeitung exakter Meßmethoden seit 1911 vornehmlich in Manchester, Wien und Paris ermöglichten genaue Angaben über die bei den Studien verwendeten Radiummengen und damit die Festsetzung von Grundzahlen, wie die Zahl der von 1 g Radium pro Sekunde emittierten α-Partikel, der Helium- und Wärmeentwicklung usw.

Die genaue Bestimmung des elektrischen Elementarquantums durch Rutherford und Geiger, sowie durch Regener ermöglicht zurzeit die Angabe der Lohschmidtschen Zahl mit hoher Genauigkeit.

Nur kurz will ich auch verweisen auf jene physikalisch-chemischen Untersuchungen, die nicht direkt die Natur der Radioelemente betreffen, wie Luminiscenz- und Verfärbungserscheinungen, die Wirkung der verschiedenen Strahlenarten auf chemische Reaktionen, auch auf die Methode G. v. Hevesys, aus Diffusionsmessungen auf die Valenz jener Radioelemente zu schließen, die nur in geringster Konzentration vorhanden sind, und jene kolloidchemischen Untersuchungen, durch welche unabhängig von einander Paneth und Godlewski auf zwei verschiedenen Wegen die kolloidale Natur verschiedener radioaktiver Substanzen nachgewiesen haben.

Marckwald schloß seinen Vortrag mit dem Hinweise darauf, daß auf dem Gebiete der Radioaktivität die Chemie mit der Physik nicht gleichen Schritt gehalten. Gerade dort, wo Marckwald aufgehört, soll mein Bericht einsetzen, denn die überraschendsten Fortschritte, welche die radioaktive Forschung in neuerer Zeit aufzuweisen hat, liegen auf dem Gebiete der Untersuchung der chemischen Natur der Radioelemente, und es ist in den letzten 8 Jahren vieles von dem, was Marckwald seinerzeit mit Recht vermißte, nachgeholt worden.

Wir kennen heute bereits 40 Radioelemente, die den 3 radioaktiven Familien des Urans, des Thoriums und Aktiniums angehören.

Die Genesis und Aufeinanderfolge der einzelnen Glieder der Familien ist heute genau bekannt, und wir können behaupten, daß es in den direkten Reihen keine Elemente mehr zu entdecken gibt, höchstens sind noch verschiedene Abzweigungen möglich. (Fig. 1, 2, 3.)

Figur 1.

Figur 2.

Figur 3.

Die wenigsten von diesen 40 Radioelementen sind der direkten chemischen Untersuchung zugänglich. Es ist ja ein allgemeines Charakteristikum dieser Elemente, daß sie in einer steten Umwand-

lung begriffen sind und mithin eine zeitlich begrenzte Lebensdauer besitzen. Diese Lebensdauern können innerhalb der weitesten Grenzen variieren von Milliarden Jahren bis zu unmeßbar kleinen Bruchteilen von Sekunden. Es ist klar, daß nur Elemente von relativ langer Lebensdauer sich in für chemische Untersuchungen hinreichend großen Mengen werden ansammeln können. Nur zu diesen langlebigen Radioelementen konnte der Chemiker, ausgerüstet mit seinen gewohnten Untersuchungsmethoden, Stellung nehmen. Für das Studium der kurzlebigen Elemente, die nicht in wägbaren Mengen zu fassen sind, mußte er seine Zuflucht zu indirekten Methoden nehmen, wobei er der Mitarbeit des Physikers oder wenigstens der Anwendung aktinometrischer Meßmethodik kaum entraten konnte. Die erzielten Fortschritte sind groß, und wir können heute sagen, daß wir über den chemischen Charakter jedes einzelnen Radioelementes im klaren sind.

Von den 40 Radioelementen sind 2 schon seit langem bekannt, nämlich Uran und Thor, die beiden langlebigen Anfangsglieder der nach ihnen benannten Zerfallsreihen, und nur 5 weitere sind als völlig neu anzusehen. Es sind dies Polonium, Radium, Radiumemanation, Aktinium und Brevium, denen im periodischen System bisher unbesetzte Plätze zukommen.

Betrachten wir zunächst jene Radioelemente, die völlig neu sind.

Von diesen nimmt das Radium das größte Interesse in Anspruch. Es findet sich in uranhaltigen Mineralien als steter Begleiter dieses Elementes. Bei der Aufarbeitung der Uranerze wird es immer gemeinsam mit dem Barium abgeschieden, es ist ein Erdalkalimetall. Auf die Details der Radiumgewinnung kann ich, trotzdem in den letzten Jahren verschiedene Verfahren angegeben wurden, die technisch und wissenschaftlich interessant sind, hier nicht eingehen. Ich verweise auf eine von E. Ebler[1]) gegebene zusammenfassende Darstellung.

Sein Atomgewicht, das jetzt international zu 226.0 angenommen ist, weist ihm im periodischen System einen Platz in der letzten Horizontalreihe und zwar naturgemäß in der zweiten Vertikalgruppe zu. Dadurch sind alle seine chemischen Eigenschaften bestimmt, und soweit sie nachgeprüft werden konnten, wurden sie auch in voller Übereinstimmung mit den Forderungen der Theorie gefunden. Dem Chemiker bietet das Radium als Element wenig des Interessanten, es ist einfach ein Homologes des Bariums mit all den charakteristischen Eigenschaften, die ihm als dem schwersten Element in der engeren Familie der Erdalkalimetalle zukommen. Seine spezifischen radio-

[1]) Ebler, Z. Ang. 28, I, 25, 41 [1915].

aktiven Eigenschaften bedingen eine größere Zersetzlichkeit seiner Verbindungen, als man sie sonst bei Erdalkalielementen gewohnt ist, bewirken ferner, daß Radiumsalze stets eine höhere Temperatur besitzen als ihre Umgebung und äußern sich in dem Selbstleuchten aller radiumhaltigen Präparate. Der Atomzerfall des Elementes selbst bleibt aber dem Chemiker vollständig verborgen, da er ohne Einfluß auf die chemischen Reaktionen der nicht zerfallenden Atome bleibt und die durch ihn bewirkte Gewichtsverminderung ohne eigens dazu angestellte Experimente in endlichen Zeiten nicht konstatierbar ist.

Die aus dem Radium ständig entstehende Emanation erscheint gleichfalls als ein neues Element mit allen Stigmata eines solchen. Sie ist ein reaktionsloses Edelgas und findet im periodischen System auf Grund ihres Atomgewichtes ihren Platz in der letzten Reihe der 0ten Gruppe. Es kann kein Zweifel bestehen, daß wir es hier mit einem neuen elementaren Gas zu tun haben. Wenn auch in Anbetracht ihrer nur nach Tagen zählenden mittleren Lebensdauer nur minimalste Mengen aufgesammelt werden können, aus 1 g Radium höchstens 0.6 cmm, so war es doch möglich, ihr Spektrum genau zu untersuchen, ihr Atomgewicht und die physikalischen Konstanten als Schmelz- und Siedepunkt zu bestimmen. Bezüglich des Atomgewichtes der Emanation möchte ich erwähnen, daß dasselbe von Whytlaw-Gray und Ramsay[1]) durch Messung des Gewichtes eines bekannten Volumens der Emanation als Mittel von 5 Bestimmungen, deren Resultate zwischen den Extremen 218—227 liegen, zu Ra Em = 223 ermittelt wurde. Da sich auf Grund der Zerfallstheorie unter Zugrundelegung des damaligen internationalen Atomgewichtes des Radiums 226.4 für die Emanation den Wert 222.4 berechnete, betrachten Gray und Ramsay diese Zahl als das wahrscheinlichste Atomgewicht der Emanation und sehen ihren experimentell ermittelten Wert als eine Bestätigung an. Die internationale Atomgewichtskommission führt seit 1912 das Atomgewicht der Emanation auf Grund der Mitteilung von Whitlaw-Gray und Ramsay zu 222.4 an und beläßt es auch in ihrer Atomgewichtstabelle für 1916 unverändert, obwohl sie für dieses Jahr bereits Radium mit dem niederigen Werte Ra = 226.0 akzeptiert. Offenbar liegt da nur ein Versehen vor, denn da das genaue Atomgewicht der Emanation nicht experimentell ermittelt, sondern nur aus dem Atomgewicht des Radiums berechnet wurde, müßte es gleichzeitig mit diesem geändert werden und zwar zu Ra Em = 222.0.

Mit Hilfe der Emanation gelingt es auch dem Chemiker, den Elementzerfall ad oculos zu demonstrieren. Schließt man sie in ein

---

[1]) Whytlaw-Gray und Ramsay, Proc. Roy. Soc. London **84**, A. 536 [1911].

Glasrohr ein, das mit 2 Elektroden versehen ist, so zeigt es sich, daß nach einigen Wochen das ursprünglich vorhandene Eigenspektrum der Radiumemanation verschwunden und an dessen Stelle das Heliumspektrum getreten ist. Die hochaktive Emanation hat sich also in das inaktive Helium verwandelt, gleichzeitig sind aber die Glaswände des Rohres aktiv geworden und der unsichtbare aktive Belag läßt sich mechanisch entfernen.

Diese 2 neuen Radioelemente, Radium und seine Emanation, sind die einzigen, die der Chemiker in wägbarer Menge in reinem Zustande abscheiden kann und die er auf Grund der Resultate seiner gewohnten Methoden als typische oder definierte Elemente akzeptieren muß.

Das Polonium läßt sich vollkommen rein durch elektrochemische Methoden isolieren, allerdings nur in Form eines unsichtbaren Belages auf der Elektrode, wo es an seiner reinen α-Strahlung und der charakteristischen Zerfallskonstante erkannt wird. Die chemische Untersuchung, begleitet von aktinometrischer Messung, zeigt, daß es ein Homologes des Tellurs ist. Es ähnelt in seinem chemischen Verhalten vornehmlich auch dem Wismut, läßt sich von diesem aber auf chemisch-analytischem Wege mittels einiger Methoden trennen, die besonders Curie[1]) und Marckwald[2]) ausgearbeitet haben. Sein Spektrum wurde von M. Curie und Debierne[3]) untersucht, doch herrscht noch große Unsicherheit darüber, ob die aufgefundenen Linien, die man dem Polonium zuschreiben zu müssen glaubt, nicht etwa von vorhandenen Verunreinigungen herrühren. Eine direkte Atomgewichtsbestimmung war angesichts der minimalen Substanzmengen nicht möglich. Gleichwohl besteht kein Zweifel über seine Stellung im periodischen System[4]), es kann ihm vielmehr mit Sicherheit in der 6. Gruppe der freie Platz neben dem Wismut zugewiesen werden.

Das Aktinium, das offenbar auch einen neuen Elementtypus darstellt, konnte bisher nicht in reiner Form abgeschieden werden. Sein chemischer Charakter entspricht dem eines höheren Homologen des Lanthans; es dürfte in die 3. Gruppe einzuordnen sein, wofür die analytisch-chemischen Untersuchungen von Giesel[5]), Hahn und

---

[1]) M. Curie, C. r. **127**, 175 [1898].

[2]) Marckwald, B. **35**, 2285, 4239 [1902]; **36**, 2662 [1903]; **38**, 591 [1905].

[3]) M. Curie, Die Radioaktivität (Deutsche Ausgabe), I, 179 [1912].

[4]) Marckwald, Phys. Ztschr. **4**, 51 [1902].

[5]) Giesel, B. **36**, 342 [1903]; **38**, 775 [1905].

Meitner[1]), Auer[2]), sowie die Diffusionsbestimmungen von v. Hevesy[3]) sprechen. Wie wir später auch aus den Verschiebungssätzen ersehen werden, muß die strahlungslose oder β-strahlende Muttersubstanz des Radioaktiniums, die wir ja Aktinium nennen, diese Stelle im periodischen System einnehmen.

Das von Fajans und Göhring[4]) entdeckte Brevium hinwieder ist viel zu kurzlebig, als daß es in faßbaren Mengen abgeschieden werden könnte, und seine Existenz kann überhaupt nur mittels radioaktiver Methoden nachgewiesen werden. Gleichwohl sind die experimentellen Arbeiten von Fajans und Göhring, Hahn und Meitner[5]) und Fleck[6]) ein ziemlich starker chemischer Beweis dafür, daß es als höheres Homologen des Tantals die Stelle im periodischen System einnimmt, die ihm nach den Verschiebungssätzen in der 5. Gruppe, und zwar in der letzten Reihe zwischen Thor und Uran, zukommt, wodurch auch sein chemischer Charakter festgelegt erscheint.

Ein besonderes Interesse wandte sich von Anfang an den Atomgewichten der Radioelemente zu, da diese Konstante hier nicht nur wie bei den anderen chemischen Elementen für alle chemischen Berechnungen als Grundlage dient, sondern auch für eine Reihe theoretischer Betrachtungen; ich erinnere nur, daß nach der Zerfallstheorie von Rutherford und Soddy das Atomgewicht eines Radioelements, das durch α-Strahlung entstanden ist, um 4 Einheiten weniger betragen muß, als das seiner Muttersubstanz, wenn nicht infolge des Energieverlustes auch noch andere Gewichtsdifferenzen auftreten.

Die experimentelle Probe, mit welcher Genauigkeit diese Subtraktion erfolgt, hat natürlich großes Interesse. Die Wichtigkeit experimenteller Untersuchungen im Gegensatz zu noch so gut begründet scheinenden theoretischen Erwägungen erhellt besonders aus der Geschichte der Atomgewichtsbestimmung des Radiums.

Aus der Zerfallstheorie ergibt sich, daß das Radium aus dem Uran nach Aussendung von 3 α-Teilchen — gleich 3 Heliumatomen — entsteht, woraus sich als wahrscheinlichster Atomgewichtswert für das Radium 226.5 ergab unter Zugrundelegung des damaligen internationalen Wertes für Uran U = 238.5. Die experimentellen Unter-

---

1) Hahn und Meitner, Phys. Ztschr. **14**, 752 [1913].

2) Auer v. Welsbach, Wien. Ber. **119**, 1 [1910].

3) v. Hevesy, Phys. Ztschr. **14**, 1206 [1913].

4) Fajans und Göhring, Naturwissenschaften, **1**, 339 [1913]; Phys. Ztschr. **14**, 877 [1913].

5) Hahn und Meitner, Phys. Ztschr. **14**, 758 [1913].

6) Fleck, Phil. Mag. **26**, 528 [1913].

suchungen von M. Curie[1]) ergaben tatsächlich den Wert Ra = 226.4, der noch bestätigt wurde durch die Bestimmungen von Thorpe[2]) und Whytlaw-Gray und Ramsay[3]), der somit theoretisch und experimentell gut gesichert schien. Wurden theoretische Bedenken dagegen erhoben, so geschah das nur in der Richtung, daß man einen noch höheren Wert erwartet hätte. Es war nämlich eine weitere Annahme der Zerfallstheorie, daß aus Radium nach Aussendung von 5 α-Teilchen das Blei entsteht. Rechnen wir von dem gut gesicherten Atomgewicht des Bleies Pb = 207.1 zurück, so erhalten wir als wahrscheinlichsten Wert für Radium Ra = 227.1, müßten dann auch für Uran U = 239.1 erwarten, was nicht widersinnig erschien, denn tatsächlich konnten ja Zweifel an der Richtigkeit des internationalen Atomgewichts des Urans aufkommen, da Richards[4]), aus dessen Bestimmungen der internationale Wert abgeleitet wurde, seine diesbezügliche Untersuchung nicht als eine abschließende angesehen haben will.

Neue Atomgewichtsbestimmungen, nach modernen Methoden mit ausreichenden Mengen Material ausgeführt, ergaben als Mittelwerte langer Analysenserien für Radium Ra = 226.0[5]), für Uran U = 238.2[6]) und für Thorium Th = 232.1[7]). Auch das Atomgewicht des Bleies wurde in jüngster Zeit an mehreren Orten gleichzeitig revidiert und zu Pb = 207.2[8]) ermittelt.

Der niedrige Wert für Radium stimmte mit der Theorie natürlich gar nicht überein, namentlich nicht mit dem vom Blei zurückgerechneten Werte, und dies mag auch wenigstens zum Teil die Ursache gewesen sein, weshalb dieser Atomgewichtswert erst nach drei Jahren von der Internationalen Atomgewichtskommission angenommen wurde. Wie die Nichtübereinstimmung mit der Theorie zu erklären ist, werde ich erst nach Besprechung der Erscheinung der Isotopie erläutern können.

Alle übrigen 33 Radioelemente, ob sie nun lang- oder kurzlebig sind, d. h. ob sie in wägbaren oder unsichtbaren Mengen angesammelt

---

[1]) M. Curie, Le Radium, 4, 349 [1907]; C. r. **145**, 422 [1907].

[2]) Thorpe, Z. a. Ch. 58, 443 [1908].

[3]) Whytlaw-Gray und Ramsay, Proc. Roy. Soc. London 86, A, 270 [1912]; Ztschr. f. phys. Ch. **80**, 257 [1912].

[4]) Richards und Merigold, Proc. Am. Acad. of Arts and Sc. 37, 305 [1902]; Z. a. Ch. 31, 235 [1902].

[5]) Hönigschmid, M. **33**, 253 [1912]; **34**, 283 [1913].

[6]) Hönigschmid, M. **36**, 51 [1915].

[7]) Hönigschmid u. St. Horovitz, M. **37**, 305 [1916].

[8]) Baxter und Thorvaldson, Am. Soc. **37**, 1202 [1915]; Baxter und Grover, Am. Soc. 37, 1227 [1915]; Hönigschmid und St. Horovitz, M. 36, 355 [1915].

werden können, weisen als allgemeines Charakteristikum die Eigenschaft auf, daß sie anderen, längst bekannten Elementen oder den neuentdeckten, eben besprochenen Radioelementen in ihrem chemischen Verhalten so ähnlich sind, daß sie von ihnen nicht getrennt werden können.

Nehmen wir als Beispiel zunächst die beststudierten Fälle Thorium-Ionium und Radium-D-Blei.

Ionium, das direkte Vaterelement des Radiums, findet sich in Uranerzen, und zwar bei der chemischen Aufarbeitung derselben in der thorhaltigen Fraktion. Das aus Uranmineralien isolierte Thor ist immer ca. 100 000-mal aktiver als gewöhnliches Thor, und sein Prozentgehalt an Ionium muß in Anbetracht der relativ langen Lebensdauer dieses Elements ein beträchtlicher sein. Obwohl also angenommen werden kann, daß das Ionium in wägbaren Mengen vorhanden ist, sind dennoch alle Versuche, es von Thorium zu trennen, vergebens geblieben. Auer von Welsbach[1]), dem man doch reiche Erfahrung auf dem Gebiete der Trennung seltener Erden zugestehen muß, hat daran vergebens seine Kunst versucht; desgleichen auch Marckwald und Keetman[2]). Diverse Fällungen, fraktionierte Krystallisationen verschiedener Salze oder fraktionierte Sublimation der Acetylacetonate ermöglicht nicht einmal eine Verschiebung der Mengenverhältnisse der beiden Elemente in den erhaltenen Fraktionen, was sich durch aktinometrische Messung ja leicht kontrollieren ließ. Die auffallendste Erscheinung war aber wohl die, daß trotz des vermuteten hohen Ioniumgehalts diese Thorpräparate das normale Thoriumspektrum zeigten ohne irgendeine fremde Linie, die dem Ionium zugeschrieben werden könnte, was unabhängig voneinander durch die Untersuchungen von Exner und Haschek[3]), sowie Russell und Rossi[4]) nachgewiesen wurde.

Noch vielseitiger ist der Fall des Radiums D und Blei untersucht. Das Blei aus Uranmineralien ist immer aktiv, wie zuerst Elster und Geitel[5]), dann Hofmann und Strauß[6]) nachwiesen, jedoch ist die Aktivität von wesentlich anderer Art als die des Thor-Ioniums; sie läßt sich nämlich durch verschiedene chemische Behandlungen vorüber-

[1]) Auer v. Welsbach, Wien. Ber. **119**, IIa, 1042 [1910].

[2]) Marckwald und Keetman, B. **41**, 49 [1908]; Keetman, Jahrb. f. Rad. u. El. **6**, 265 [1909].

[3]) Exner und Haschek, Wien. Ber. **121**, IIa, 1075 [1912].

[4]) Russell und Rossi, Proc. Roy. Soc. **87**, A, 478 [1912].

[5]) Elster und Geitel, W. **69**, 87 [1899].

[6]) Hofmann und Strauß, B. **33**, 3126 [1900]; **34**, 8, 907, 3033, 3970 [1901].

gehend beseitigen, bildet sich aber immer wieder nach mit Konstanten, aus denen St. Meyer und E. v. Schweidler[1]) schließen konnten, daß die nachgebildeten Produkte identisch seien mit Ra E und Ra F, welche Stoffe als Zerfallsprodukte der Emanation bekannt und studiert waren. Diese Elemente entstehen bekanntlich aus dem Ra D, dem 4. Zerfallsprodukt der Emanation, und dieses Ra D ist offenbar bei den gewöhnlichen Abscheidungsmethoden des Bleies aus Pechblende niemals von diesem getrennt worden. Durch umfangreiche Untersuchungen an dem sogenannten Radioblei, die Fällungen, Reaktionen mit 4-wertigem Blei, Adsorptionen, Destillationen, Elektrolysen in wäßriger Lösung und im Schmelzfluß, Diffusions- und Dialysierverfahren umfaßten, bewiesen Paneth und v. Hevesy[2]), daß gegenwärtig nicht nur keine Trennung, sondern nicht einmal eine Anreicherung des Ra D möglich ist[3]). Scheinbare Erfolge[4]), über die früher berichtet worden war und die die Bedeutung der gleichzeitig mitgeteilten negativen Versuche, was die prinzipielle Frage betrifft, natürlich völlig illusorisch machten, sind wohl durch die Umständlichkeit der radioaktiven Messungen zu erklären, da hier ja nicht die elektroskopisch nicht nachweisbare Radioaktivität des RaD als Maß für die in den verschiedenen Fraktionen vorhandene Menge dieses Elements verwendet werden kann, sondern nur die Aktivität des nachgebildeten RaE resp. RaF, aber auch diese nicht zu einem beliebigen Zeitpunkte, sondern erst nach Erreichung des radioaktiven Gleichgewichts.

Interessant ist auch der Fall der beiden hochradioaktiven Elemente Radium und Mesothorium, letzteres bekanntlich von O. Hahn[5]) 1907 entdeckt, die durch ihre radioaktiven Eigenschaften leicht zu unterscheiden sind, jedoch in ihrem chemischen Verhalten derart weitgehende Ähnlichkeit zeigen, daß durch verschiedene Fällungen oder Krystallisationen keine Verschiebung im gegenseitigen Mengenverhältnis möglich ist[6]). Wohl ist es möglich, jedes einzelne frei von dem anderen zu erhalten, jedoch nur, wenn Radium aus thorfreiem

---

[1]) St. Meyer und v. Schweidler, Wien. Ber. **114**, 389, 1195 [1905]; **115**, 63, 697 [1906].

[2]) Paneth und v. Hevesy, Wien. Ber. **122**, 993 [1913]; M. **34**, 1393 [1913].

[3]) Die Erfolglosigkeit speziell der Grignardschen Reaktion, die früher als Trennungsmethode angegeben worden war, bewies C. Staehling. Negative Versuche — aber auch beschriebene oder für möglich gehaltene positive — findet man weiter bei B. Szilard, Le Radium 5, 1 [1908], und Herchfinkel, Le Radium 7, 198 [1910].

[4]) Hofmann und Wölfl, B. **40**, 2425 [1907].

[5]) Hahn, B. **40**, 1462, 3304 [1907].

[6]) Marckwald, B. **43**, 3420 [1910]; Soddy, Am. Soc. **99**, 72 [1911].

Uranmaterial oder Mesothor aus uranfreien, genügend alten Thoriumpräparaten abgeschieden wird. Gut studiert ist auch die Untrennbarkeit von Radiothorium und Thorium durch Boltwood[1]), sowie Mc Coy und Rossi[2]) und die des Urans X und Thorium durch Keetman[3]) und besonders Fleck[4]).

Weiter hat dann namentlich Fleck[5]), der Assissent Soddys, auf dessen Veranlassung systematisch zahlreiche Radioelemente in dieser Hinsicht untersucht und in vielen der studierten Fälle zeigen können, daß das Radioelement von diesem oder jenem bereits bekannten Element untrennbar sei, ihm also im chemischen Verhalten so nahe stehe, daß man beide als ein und dasselbe chemische Individuum zu betrachten berechtigt ist. Auch Fajans und Beer[6]), sowie Metzener[7]) haben die Zahl derartiger untrennbarer Elementgruppen vermehrt. Gleichwohl muß zugegeben werden, daß die völlige Aussichtslosigkeit aller chemischen Trennungsversuche nur in den oben besprochenen Fällen Thorium-Jonium und Ra-D-Blei als bewiesen gelten kann, während andere Untersuchungen, die gewiß sehr viel zur Erweiterung unserer Erkenntnis der chemischen Natur der Radioelemente beigetragen haben, doch nicht so eingehend sind, daß man in ihnen einen Beweis für die absolute Untrennbarkeit erblicken könnte. Nachdem Svedberg und Strömholm[8]) Thorium X, Aktinium X und Radium auf Grund ihrer Krystallisationsversuche als untrennbar erklärt und ihnen die gleiche Stelle im periodischen System zugewiesen hatten, hat Soddy dann als Resultat seiner Untersuchung des Mesothoriums I und Radiums das prinzipiell Neuartige der Erscheinung der Untrennbarkeit mit den Worten »chemisch praktisch identisch« als erster scharf formuliert und diese Auffassung in seiner »Chemie der Radioelemente« konsequent durchgeführt.

Diese Feststellung der absoluten chemischen Gleichheit einzelner Radioelemente mit anderen teils aktiven, teils inaktiven Elementen wies auch den Weg, auf welche Weise die neuentdeckten Radioelemente im natürlichen System einzuordnen sind. Da dieses die Beziehungen zwischen den chemischen Charakteren ausdrücken soll, ist es klar, daß chemisch nicht unterscheidbare Elemente auf ein und

---

1) Boltwood, Am. 24, 99 [1907].
2) McCoy und Rossi, Am. Soc. 29, 1709 [1907].
3) Keetman, Jahrb. f. Rad. u. El. 6, 265 [1909].
4) Fleck, Am. Soc. 103, 381 u. 1052 [1913] u. Chem. N. 108, 175 [1913].
5) Fleck, Am. Soc. 103, 381 u. 1052 [1913].
6) Fajans und Beer, Naturwissenschaften, 1, 338 [1913].
7) Metzener, B. 46, 979 [1913].
8) Svedberg und Strömholm, Z. a. Ch. 61, 338; 63, 197 [1909].

demselben Platz eingereiht werden müssen, ein Prinzip, das zuerst Strömholm und Svedberg[1]), allgemeiner dann Russell[2]), Fajans[3]) und Soddy[4]) durchgeführt haben (Fig. 4). Eine solche Gruppe von Elementen, die ein und denselben Platz besetzen, nennt Fajans eine Plejade, Soddy[5]) bezeichnet die einzelnen Elemente derselben als Isotope und die Erscheinung allgemein als Isotopie. Solche Isotope unterscheiden sich außer durch ihren radioaktiven Charakter auch noch oft, wie sich aus der Zerfallstheorie berechnen läßt, recht wesentlich durch ihr Atomgewicht voneinander.

	0	I	II	III	IV	V	VI
Reihe 11		Au	Hg	Tl Ac D Th D Ra C''	Pb Ra G Ac E Th E Ra D Ac B Th B Ra B	Bi Ra E Ac C Th C Ra C	Po Ac C' Th C' Ra C' Ac A Th A Ra A
Reihe 12	Ra-Em Th-Em Ac-Em		Ra Ac X Th X M Th_1	Ac M Th_2	Th Rd Ac Rd Th Io UX_1	UX_2	U I U II

Figur 4.

Schon in seinem Buch über die Chemie der Radioelemente aus dem Jahre 1911 vermutete Soddy einen einfachen Zusammenhang zwischen der Stellung, welche Mutter- und Tochterelement im periodischen System einnehmen, und der Frage, ob das Tochterelement durch α-Strahlung oder β-Strahlung entstanden ist. So wies er auf verschiedene Fälle hin, wo nach Aussendung eines α-Teilchens das entstandene Radioelement um zwei Plätze im periodischen System tiefer steht als das Mutterelement. Zwei Jahre später vermutete

[1]) Svedberg und Strömholm, l. c.

[2]) Russell, Chem. N. **107**, 49 [1913].

[3]) Fajans, Phys. Ztschr. **14**, 131, 136 [1913]; B. **46**, 422 [1913].

[4]) Soddy, Chem. N. **107**, 97 [1913]; Jahrb. f. Rad. u. El. **10**, 188 [1913].

[5]) Soddy, Chemie d. Radioelemente, II. T., 1914.

Russell[1]), sowie auch v. Hevesy[2]), daß die Aussendung von β-Strahlen in umgekehrter Richtung wirke wie die der α-Strahlen, und kurz darauf formulierten Fajans[3]) sowie Soddy[4]) jene Verschiebungssätze, welche heute als allgemein gültig angesehen und durch sämtliche vorliegenden Beobachtungen im Zusammenhange mit dem Rutherfordschen Atommodell gestützt werden.

Diese Verschiebungssätze besagen in der Formulierung Soddys, »daß die Ausstoßung eines α-Teilchens die Verschiebung der Stellung des Elements im periodischen System um zwei Plätze in der Richtung abnehmender Masse zur Folge hat, so daß das Produkt nicht in der nächsten Familie liegt, sondern in der übernächsten«, während »bei β-Strahlen-Umwandlungen das Element seine Stellung im System um einen Platz in entgegengesetzter Richtung verändert, wie bei der α-Strahlen-Umwandlung«, so daß eine Folge von drei Umwandlungen in beliebiger Reihenfolge, von denen zwei von der Ausstoßung eines β-Teilchens begleitet sind und eine von jener eines α-Teilchens, dahin führen muß, daß das Produkt wieder an den Platz zurückkehrt, den sein Vorfahr innegehabt hat. (Fig. 5.)

Figur 5.

Sendet ein Radioelement α- und β-Strahlen aus, so ist gleichfalls im Zusammenhange mit den Verschiebungssätzen das durch α-Strahlung

[1]) Russell, l. c. [2]) v. Hevesy, Phys. Ztschr. **14**, 49 [1913].
[3]) Fajans, l. c. [4]) Soddy, l. c.

entstandene Zweigprodukt um 2 Plätze im System herabgesetzt und das durch β-Strahlung entstandene um 1 Platz hinaufgesetzt.

Eine besonders schöne Bestätigung der Theorie der Verschiebungssätze liegt darin, daß Russell, sowie Fajans und Soddy die Existenz eines Zwischenproduktes zwischen UX und UII, das sogenannte UX_2 voraussagten, dem die Stelle eines Homologen des Tantals zukommen müßte. Dieses Element wurde tatsächlich von Fajans und Göhring[1]) entdeckt; es ist das schon oben besprochene Brevium.

Es ist offensichtlich, daß mit der Isotopie ein Begriff eingeführt wird, den der Chemiker bisher nicht kannte und den er auch nicht ohne weiteres zu akzeptieren geneigt war. Bedeutet es doch, daß zwei oder mehrere Elemente, die im Atomgewichte verschieden sind, in chemischer Beziehung und ihren physikalischen Eigenschaften, soweit dieselben nicht direkt von der Masse abhängen, geradezu identisch sind, so daß sie mit einander gemischt nicht mehr getrennt werden können und nicht einmal im Spektrum Unterschiede aufweisen. Damit wird das Atomgewicht als charakteristische Konstante, die den chemischen und physikalischen Charakter eines Elementes bestimmt, ganz ausgeschaltet, was natürlich einen großen Gegensatz zu den bisherigen Glaubenssätzen des Chemikers bedeutet.

Bevor also der Chemiker geneigt sein wird, den Begriff der Isotopie samt dieser Folgerung zu akzeptieren, wird er direktere Beweise verlangen, als jene es sind, auf Grund deren die Theorie aufgebaut wurde, und das ist lediglich der bis zur höchsten erreichbaren Grenze geführte Beweis für die Untrennbarkeit von Elementen mit unbekannten — genauer gesagt nicht experimentell bestimmten — Atomgewichten.

Das Hauptargument, welches man gegen die Isotopie anführen kann, ist der Hinweis darauf, daß alle bisherigen chemischen Erfahrungen dafür sprechen, daß Elemente, welche verschiedene Atomgewichte besitzen, auch solche Unterschiede in ihrem chemischen Verhalten zeigen müssen, auf welche sich Trennungsmethoden gründen lassen. Als Beispiel werden da immer die seltenen Erden herangezogen, deren Trennung sich oft schier unüberwindliche Schwierigkeiten entgegenstellen. Demgegenüber ist zu erwähnen, daß bei Isotopen die Ähnlichkeit doch ganz anderer Art ist, denn wenn auch die Reindarstellung, d. h. qualitative Trennnng seltener Erden, zu den schwierigsten Problemen der analytischen Chemie gehört, so ist eine partielle Trennung doch unschwer zu erreichen, während im Gegensatze hierzu auch

---

[1]) Fajans und Göhring: Naturwissenschaften, 1, 339 [1913]; Phys. Ztschr. 14, 877 [1913].

nur eine Verschiebung der Mengenverhältnisse in einem Isotopengemisch bisher niemals gelungen ist, obwohl gerade hier mittels aktinometrischer Methoden auch der leiseste Erfolg in dieser Richtung unschwer konstatierbar ist.

Gibt man auch die Tatsache der Untrennbarkeit zu, so bleibt noch immer der Zweifel an der Verschiedenheit der Atomgewichte der Isotope möglich. Sind aber die Atomgewichte gleich, dann besteht nur in den radioaktiven Eigenschaften eine Verschiedenheit, während man es ansonsten mit ein und demselben Element zu tun hat. Damit wäre die Frage für den Chemiker erledigt, denn der radioaktiven Eigenschaften der von ihm untersuchten Elemente wird er bei seinen Arbeiten nicht gewahr, und es würde ihm vielleicht nicht widersinnig erscheinen, daß in ein und demselben Element ein Teil der Atome aktiv ist und der andere nicht, da sich dafür schließlich auch eine ähnliche Erklärung finden könnte, wie sie die Spiegelbild-Isomerie für optisch-aktive Substanzen geboten hat.

Auch dieser Einwand muß fallen, wenn der Nachweis gelingt, daß chemisch untrennbare Element, deren Isotopie sich aus ihrer Genesis auf Grund der Verschiebungssätze voraussagen läßt, tatsächlich verschiedene Atomgewichte besitzen. Die Atomgewichte waren nur auf Grund der Zerfallstheorie berechnet, beruhten also auf bloßer Annahme, deren Richtigkeit erst zu beweisen war. Betrachten wir z. B. den beststudierten Fall Radium-D-Blei, so kennen wir wohl das Atomgewicht des Bleis auf Grund zuverlässiger experimenteller Untersuchungen, vermögen aber das des Radium D nur aus der Theorie zu 210 zu erschließen, da dieses, auch wenn man es aus der Emanation in reinem Zustande gewinnt, niemals in wägbaren Mengen zu fassen sein wird.

Es eignen sich offenbar für die experimentelle Nachprüfung dieser Frage nur jene Fälle, in welchen das isotope Radioelement langlebig genug ist, um sich in wägbarer Menge ansammeln zu können. Wir kennen zwei derartige Fälle. Der erste betrifft das Ionium. Aus der Theorie läßt sich sein Atomgewicht zu ca. 230 berechnen. Infolge seiner relativ langen Lebensdauer muß es sich in primären Uranmineralien in beträchtlichen Mengen ansammeln, die etwa vierzigmal so groß sind, als die des gleichzeitig vorhandenen Radiums. Nun ist das Ionium als Isotop des Thoriums von diesem untrennbar, und da andererseits alle Uranerze seltene Erden und somit auch Thorium wenigstens zu einigen Zehnteln Prozent enthalten, wird man das Ionium stets nur als Gemisch mit Thorium abscheiden können. Eine direkte Atomgewichtsbestimmung des Ioniums selbst wird also niemals möglich sein, wohl aber wird das aus Uranerz isolierte Thorium ein niedrigeres

Atomgewicht besitzen müssen, als gewöhnliches Monazit-Thor vom Atomgewicht 232.1, wofern die Menge des vorhandenen Ioniums genügend groß ist, um eine meßbare Atomgewichts-Depression zu bewirken. Da nun tatsächlich der Thoriumgehalt der Pechblende von St. Joachimstal minimal ist, so daß in 10 Tonnen der Rückstände kaum mehr als ca. 500 g Thoroxyd vorhanden sein dürften, andererseits die mittlere Lebensdauer des Ioniums, deren direkte Bestimmung nur schwer durchführbar erscheint, nicht weniger als 100 000 Jahre betragen dürfte, sollten ca. 20 % dieses Thoriums tatsächlich Ionium sein und damit auch die dadurch bewirkte Atomgewichtserniedrigung in den Bereich der Meßbarkeit rücken. Tatsächlich zeigten nun Atomgewichtsbestimmungen, ausgeführt durch die Analyse des Thoriumbromids, welche die bis jetzt höchsterreichbare Genauigkeit garantiert, daß Thorium, welches aus Uranerz isoliert worden ist, und das auf Grund genauer spektroskopischer Untersuchung als völlig reines, d. h. von allen fremden Elementen freies Thorium erscheint, das Atomgewicht I = 231.5[1]) besitzt gegenüber gewöhnlichem Thor, für welches nach der gleichen Methode der Wert Th = 232.1[2]) ermittelt wurde. Wir haben es hier also mit zwei reinen Proben eines chemischen Elementes zu tun, die sich weder chemisch noch spektroskopisch, sondern lediglich durch ihre Provenienz unterscheiden, die aber dennoch ein verschiedenes Atomgewicht besitzen, allerdings auch in ihrem radioaktiven Verhalten auffallend große Unterschiede aufweisen, denn das Thorium aus Uranerz ist etwa 100 000-mal so stark aktiv, als das Monazitthor, und überdies zeigt sein wasserfreies Bromid die Eigenschaft, im Dunklen ebenso stark zu leuchten wie etwa Radiumbromid.

Noch überzeugender erscheinen in dieser Hinsicht die Ergebnisse der Untersuchung des Isotopenpaares Blei-Radium-G. Während man in den ersten Jahren der radioaktiven Forschung allgemein annahm, daß Blei das letzte Zerfallsprodukt der Uran-Radium-Familie sei, welche Annahme man aus der von Boltwood[3]) festgestellten auffälligen Tatsache ableitete, daß in primären Uranmineralien das Verhältnis von Blei zu Uran mit dem geologischen Alter des Minerals wächst, bei gleichem Alter aber in verschiedenen Mineralien immer konstant gefunden wird, schloß zuerst Russell[4]) aus der Verschiedenheit des

[1]) Hönigschmid und St. Horovitz, Z. El. Ch. **22**, 21 [1916]; M. **37**, 335 [1916].

[2]) Hönigschmid und St. Horovitz, Z. El. Ch. **22**, 21 [1916]; M. **37**, 305 [1916].

[3]) Boltwood, Am. (Sill. Journ.) **22**, 537 [1906]; **24**, 370 [1907]; vergl. auch Holmes, Proc. Roy. Soc. A. **85**, 248 [1911].

[4]) Russell [1912] zitiert bei Soddy, Jahrb. f. Rad. u. El. **10**, 197 [1913].

für das Endprodukt berechneten Atomgewichts von dem des Bleis, daß RaG nicht identisch mit gewöhnlichem Blei, sondern ein Isotop desselben sei. Auf Grund der Zerfallstheorie ließ sich für dieses RaG das Atomgewicht 206.0 berechnen, wenn man als Ausgangspunkt der Rechnung das Atomgewicht des Radiums zu 226.0 wählt.

Reines RaG konnte man nur in sehr reinen krystallisierten Uranerzen erwarten, während anzunehmen war, daß Pechblende neben ihren zahlreichen Verunreinigungen auch gewöhnliches Blei enthalte, so daß aus ihr nur das untrennbare Isotopengemisch von RaG und Pb isoliert werden kann. Bei der Atomgewichtsbestimmung konnte also nur ein mittleres Atomgewicht erwartet werden. Tatsächlich zeigten verschiedene gleichzeitig in Amerika und auf diesem Kontinent ausgeführte Bestimmungen[1]), daß das aus Uranpechblende isolierte Blei Atomgewichte von 206.4 bis 206.7 besitze, Werte, die beträchtlich niedriger liegen als das Atomgewicht des gewöhnlichen Bleis zu Pb = 207.2. Wenn somit die Tatsache der erwarteten Atomgewichts-Depression durch diese Untersuchungen erwiesen erschien, so führte die Aufarbeitung sehr reiner krystallisierter Uranerze, die bis zu 9.5 % Pb enthalten, zu wahrscheinlich reinem RaG, denn dieses Blei besaß das Atomgewicht 206.0[2]), wie es von der Theorie für RaG gefordert wird.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in mehrfacher Hinsicht für den Chemiker interessant. Sie bieten zunächst eine neue Stütze für die Untrennbarkeit der Isotope, denn es ist natürlich, daß die zu untersuchenden Bleipräparate stets nach den besten bekannten Methoden gereinigt wurden, welche dem Chemiker die Garantie bieten mußten, daß er es mit absolut reinem Blei zu tun habe. Dafür sprach ja auch die Untersuchung des Spektrums, die nicht den geringsten spektralen Unterschied zwischen den beiden Bleisorten mit den Atomgewichten 206.0 und 207.2 erkennen ließ.

Über die Tatsache, daß dennoch trotz anscheinend erwiesener chemischer Identität die großen konstatierten Unterschiede im Atomgewichte bestehen, kommt man nicht hinweg, sieht sich vielmehr zu der Schlußfolgerung gezwungen, daß wenigstens einzelne chemische Elemente je nach ihrer Herkunft verschiedene Atomgewichte besitzen können.

---

[1]) Richards und Lembert, Am. Soc. **36**, 1329 [1914]; C. r. **159**, 248 [1914]. Hönigschmid und St. Horovitz, Z. El. Ch. **20**, 319 [1914]; M. **35**, 1557 [1914]; C. r. **158**, 1797 [1914.] Maurice Curie, C. r. **158**, 1676 [1914].

[2]) Hönigschmid und St. Horovitz, M. **36**, 355 [1915].

So überraschend auch die Konstatierung dieser Tatsache erscheinen mag, so ist der zugrunde liegende Gedanke keineswegs neu und bestand auch schon vor Einführung des Begriffs der Isotopie. Richards[1]) hat wiederholt bei seinen Atomgewichtsbestimmungen auch darüber Untersuchungen angestellt, ob die Atomgewichte der studierten Elemente von dem Fundorte und der natürlichen Verbindungsform unabhängig seien, allerdings mit negativem Resultat.

Man wird also bei genauen quantitativen Blei- und Thoriumbestimmungen berücksichtigen müssen, daß diese beiden Elemente verschiedene Atomgewichte besitzen können, während der qualitativ arbeitende Chemiker nur ein Element Blei und ebenso nur ein Element Thor konstatieren kann.

Fragt man nach den Grenzen der Isotopie, d. h. bis zu welchem Grade die chemische und physikalische Gleichheit geht, so läßt sich dies auf Grund der Erfahrung und theoretischen Betrachtung ziemlich scharf angeben. Beim qualitativ-chemischen Analysengang ist nicht der geringste Unterschied zu konstatieren, für die Elementar-Analyse sind beide unbedingt dasselbe Element, auch die Spektren von Isotopen sind innerhalb der bis jetzt erreichten Genauigkeit nicht zu unterscheiden. Ihre Atomgewichte sind wie besprochen verschieden. Richards[2]) hat nun nachgewiesen, daß die spezifischen Gewichte im gleichen Verhältnis stehen wie die Atomgewichte und somit die Atomvolumina gleich sind. Die Radien isotoper Elemente sind also gleich groß, und wir müssen annehmen, daß gleiche Volumina unter gleichen Bedingungen die gleiche Anzahl isotoper Atome enthalten. Die Überzeugung von der Richtigkeit dieser, damals noch nicht bewiesenen Annahme gab Soddy[3]) die Möglichkeit, eine indirekte Atomgewichtsbestimmung des »Thoriumbleis« auszuführen, indem er einfach das spezifische Gewicht des metallischen Bleis aus Thormineralien verglich mit einer in genau gleicher Weise hergestellten Probe gewöhnlichen Bleies. Dabei erhielt er entsprechend der Theorie ein höheres Atomgewicht, nämlich 207.6. Nach den Bestimmungen von Fajans und Lembert[4]) ist auch, wie bei der Gleichheit der Atom-Radien zu erwarten, die molare Löslichkeit isotoper Salze gleich, und auch dies bietet prinzipiell eine Methode zur indirekten Atomgewichtsbestimmung. Gesättigte Lösungen sind also äquimolekular, wenn sie auch naturgemäß verschiedene Gewichtsmengen der Salze enthalten.

---

[1]) Richards und Lembert, Z. a. Ch. 88, 449 [1914].
[2]) Richards und Wadsworth, Am. Soc. 38, 221 [1916].
[3]) Soddy und Hyman, Soc. 105, 1402 [1914]; Nature 94, 615 [1915].
[4]) Fajans und Lembert, Z. a. Ch. 95, 297 [1916].

Für Gemische von Isotopen hat man bei allen Rechnungen das scheinbare mittlere Atomgewicht einzusetzen, das Gemisch verhält sich völlig wie ein einheitliches Element von diesem Atomgewicht.

Interessant ist aber auch der Fall, wenn Isotope nicht gleichmäßig gemischt sind, sondern die eine Phase das eine, die andere Phase das zweite Isotop enthält. Sehr übersichtlich und darum auch ein neuer starker Beweis für die vollständige Vertretbarkeit der isotopen Atome ist die von v. Hevesy und Paneth[1]) gewählte Versuchsordnung, bei der direkt das Elektrodenpotential eines Elements gegen die Lösung seines Isotops gemessen wird. Der Versuch wurde zunächst bei Radium-D-Dioxyd ausgeführt, das für diese Arbeit zum ersten Male in sichtbarer Menge bleifrei aus Emanation gewonnen wurde, und später mit dem inzwischen isolierten Radium-G-Dioxyd[2]) in bequemerer und genauerer Weise wiederholt. Das Resultat war, daß das Potential gegen die Lösung des Isotops vollständig definiert ist und genau denselben Wert besitzt, wie gegen eine Lösung, die die eigenen Ionen enthält. Daraus ergibt sich auch die vollständige Gleichheit der Isotope in elektrochemischer Beziehung. In der Nernstschen Formel für das Elektrodenpotential ist als Konzentration der Ionen also auch im Falle unvollständiger Mischung einfach die Summe der isotopen Ionen einzusetzen, und dieselbe einfache Schreibweise ist dann auch für das Massenwirkungsgesetz zulässig.

Verschiedenheiten im Verhalten der Isotope werden sich, abgesehen von radioaktiven Differenzen, immer dort zeigen, wo die Masse in Frage kommt, also außer in jenen Fällen, wo der Unterschied direkt mit der Wage konstatierbar ist, wie beim Atomgewicht und spezifischen Gewicht, immer dort, wo sich ein Einfluß der Masse auf irgendwelche Eigenschaften erwarten läßt. Bei den chemischen Eigenschaften ist dies, wie die praktischen Erfahrungen und die atomtheoretischen Erwägungen von Rutherford[3]), Bohr[4]), Lindemann[5]), Fajans[6]) u. a. zeigen, nur in sehr geringem, vorläufig nicht konstatierbarem Maße der Fall, im ultraroten Spektrum aber, welches

---

[1]) v. Hevesy und Paneth, Phys. Ztschr. **15**, 797 [1914]; B. **47**, 2784 [1914]; M. **36**, 75 [1915].

[2]) v. Hevesy und Paneth, M. **36**, 795 [1915]; vergl. auch Fajans, Phys. Ztschr. **15**, 935 [1914]; **17**, 1 [1916], sowie v. Hevesy und Paneth, ebenda **16**, 45 [1915]; **17**, 4 [1916].

[3]) Rutherford, Phil. Mag. **21**, 669 [1911]; **27**, 488 [1914].

[4]) Bohr, Phil. Mag. **26**, 1, 467, 857 [1913]; **27**, 506 [1914]; **30**, 394 [1915].

[5]) Lindemann, Nature **95**, 7 [1915].

[6]) Fajans, Elster-Geitel-Festschrift, S. 643 [1915].

von den Schwingungen des Kerns abhängt, ist es nicht aussichtslos, nach solchen Unterschieden zu suchen. Unterschiede der Masse scheinen auch die einzige Handhabe zu bieten, um das zu bewirken, wozu der Analytiker wegen Gleichheit der chemischen Eigenschaften nicht imstande ist, nämlich die Trennung eines Isotopengemisches auszuführen. Diffusion und Zentrifugieren unter geeigneten Bedingungen muß theoretisch eine Scheidung bis zu einem gewissen Grade ermöglichen, doch ist es bisher wegen der Kleinheit des Effektes in keinem einzigen Falle gelungen, einen Erfolg mit Sicherheit zu konstatieren.

Seit der Entdeckung der Isotopie und endgültigen Einreihung der Radioelemente in das periodische System auf Grund der Verschiebungssätze erscheint auch der chemische Charakter aller 40 Radioelemente vollständig definiert. Dadurch wird das Arbeiten mit diesen Elementen in vielen Fällen wesentlich erleichtert, da sie durch jene Reaktionen abscheidbar sein werden, welche für ihre bekannten Isotope gelten. Eine Schwierigkeit bleibt aber bestehen, nämlich jene, die bewirkt wird durch die verschwindend kleinen Mengen, mit welchen man es im Falle der Radioelemente gewöhnlich zu tun hat. Alle chemischen Reaktionen, die der analytische Chemiker selbst bei der Mikroanalyse anwendet, arbeiten immer mit wägbaren Substanzmengen, und es ist von vornherein sehr fraglich, ob sie noch Anwendung finden können bei den so großen Verdünnungen, in welchen die Radioelemente für gewöhnlich vorliegen. Wir wissen ja heute so gut wie nichts über das Verhalten der gewöhnlichen Elemente in so extrem verdünnten Lösungen, vielmehr bieten, wie noch zu zeigen sein wird, die Radioelemente wegen ihrer leichten Nachweisbarkeit ein sehr brauchbares Hilfsmittel zum Studium chemischer Reaktionen in extremsten Verdünnungen. Ein Überblick über das Verhalten der Radioelemente wird wesentlich erleichtert, wenn man, wie es Paneth[1]) getan, 3 prinzipiell verschiedene Fälle unterscheidet.

1. Das Radioelement ist in wägbarer Menge vorhanden.

Die gewöhnlichen chemischen Methoden sind ohne weiteres anwendbar, da ja für die chemischen Reaktionen nur die jeweilig stabilen Atome in Betracht kommen. Der radioaktiven Eigenschaften wird man bei diesen langlebigen Elementen bei chemischen Arbeiten nicht gewahr, wie der Fall des Urans und Thoriums zeigt, die beide bekannt und studiert waren, lange bevor man ihre Radioaktivität entdeckte, durch welche das chemische Verhalten dieser Elemente in keiner Weise beeinflußt wird. Auch das Radium selbst wäre hier zu erwähnen, das trotz seiner starken Aktivität seiner chemischen Natur

[1]) Paneth, Jahrb. f. Rad. u. El. 11, 451 [1915].

nach einfach als Erdalkalimetall ohne besonders interessante chemische Eigenschaften erscheint.

2. Das radioaktive Element ist in unwägbarer, ein Isotop desselben in wägbarer Menge vorhanden.

Dieser Fall reduziert sich praktisch auf den ersten, da in dem Isotopengemisch chemisch betrachtet ein und dasselbe Element vorliegt. Durch alle Reaktionen, welche für das Isotop gelten, wird auch das unwägbare Radioelement gemeinsam mit diesem abgeschieden und zwar in dem ursprünglichen Mengenverhältnis.

3. Weder das Radioelement noch ein Isotop desselben sind in wägbarer Menge vorhanden.

Hier können nur spezielle Methoden zum Ziele führen. Ich sehe ab von den rein physikalischen Methoden des Sammelns durch Rückstoß auf einem negativ geladenen Draht und beschränke mich lediglich auf die rein analytisch-chemischen Reaktionen.

Welches Trennungsverfahren man anwenden wird, hängt von dem Zwecke der Untersuchung ab. Handelt es sich bloß um eine möglichst vollständige Entfernung des Radioelements, so wird man am einfachsten ein Isotop in zureichender Menge hinzusetzen und eine quantitative Abscheidung bewirken. Wir führen damit von dem 3. Fall auf den 2. zurück; ein großer Nachteil besteht aber darin, daß das Radioelement dann nie mehr in konzentrierter Form gewonnen werden kann.

Will man das Radioelement in reinem Zustande abscheiden, so ist es notwendig, kein Isotop, sondern nur ein chemisch ähnliches Element zuzusetzen, von dem es wieder getrennt werden kann. So pflegt man z. B. Radiothor nicht mit dem ihm isotopen Thorium, sondern durch eine Eisenhydroxyd-Fällung abzuscheiden.

Welche Reagenzien zum Mitreißen von Radioelementen durch Niederschläge bekannter Elemente geeignet sind, ist zunächst von Fajans und Beer[1]) studiert worden. Sie stellten den Satz auf, »daß ein Radioelement mit einem Niederschlage eines gewöhnlichen Elementes dann ausfällt, wenn dieses unter Bedingungen gefällt wird, unter welchen das betreffende Radioelement ausfallen würde, wenn es in wägbaren Quantitäten zugegen wäre.« Die theoretische Erklärung dieser Regel begegnet Schwierigkeiten. Es kann sich ja nicht um eine einfache chemische Ausfällung handeln, da infolge der minimalen Konzentration des Radioelementes das Löslichkeitsprodukt niemals erreicht wird.

---

[1]) Fajans und Beer, B. 46, 3486 [1913].

Aufklärung über die hier wirksamen Kräfte brachten Adsorptionsversuche, die von Horovitz und Paneth[1]) angestellt wurden. Für die Adsorbierung von Radioelementen fanden sie die Regel, daß Salze jene Radioelemente gut absorbieren, deren Verbindung mit dem Anion des Adsorbens in dem betreffenden Lösungsmittel schwer löslich ist. Paneth[2]) wies darauf hin, daß diese Gesetzmäßigkeit am besten durch die Annahme erklärt werden kann, daß dem anionischen und kathodischen Bestandteil des adsorbierenden Salzes auch im festen Zustande getrennte Valenzen zukommen und die Schwerlöslichkeit des Niederschlages auf das feste Zusammenhalten der Valenzen zurückzuführen ist. Daraus folgt, daß bei Fällungsreaktionen das Radioelement immer von den Anionen im eben erzeugten Niederschlag festgehalten werden muß, wenn die analoge Verbindung des Radioelements schwer löslich ist, ohne daß Isomorphie notwendig wäre.

Diese Anschauungen fanden eine Bestätigung durch die Versuche von Fajans und Richter[3]), welche daraufhin die von Fajans und Beer aufgestellte Fällungsregel neu formulierten, um zum Ausdrucke zu bringen, daß es tatsächlich nicht auf die Anionen in der Lösung, sondern auf das Anion des Niederschlages ankommt: »Ein Radioelement wird in umso höherem Maße von einem schwer löslichen Niederschlag mitgefällt, je weniger löslich seine Verbindung mit dem negativen Bestandteil des Niederschlages ist«.

Ähnlich wie bei den chemischen Untersuchungen hat sich auch bei den elektrochemischen, die vornehmlich durch v. Hevesy und seine Mitarbeiter gefördert wurden, ergeben, daß für die unendlich geringen Konzentrationen der Radioelemente ganz bestimmte Gesetzmäßigkeiten gelten. Die Abscheidung ist vom Elektrodenpotential abhängig[4]); es läßt sich eine gut definierte Zersetzungsspannung feststellen, die gegen die Zersetzungsspannung in normaler Konzentration etwa um jenen Betrag verschoben ist, der sich nach der Nernstschen Formel berechnen läßt[5]), und umgekehrt kann man darum auch erwarten, daß man nach der Nernstschen Formel das Normalpotential eines Radioelements berechnen kann, wenn man seine Abscheidung in extrem verdünnter Lösung bestimmt hat. So ergab die Untersuchung des

---

[1]) Horovitz und Paneth, Wien. Ber. **123**, 1819 [1914]; Ztschr. f. phys. Ch. **89**, 513 [1915].

[2]) Paneth, M. **36**, 303 [1915]; Phys. Ztschr. **15**, 924 [1914].

[3]) Fajans und Richter, B. **48**, 700 [1915].

[4]) v. Hevesy, Phil. Mag. **23**, 628 [1912]; Phys. Ztschr. **13**, 715 [1912]; Z. El. Ch. **18**, 546 [1912], sowie Paneth und Hevesy, M. **34**, 1593 [1913].

[5]) v. Hevesy und Paneth, M. **36**, 75 [1915]; Phys. Ztschr. **15**, 797 [1914].

für Polonium [1]) erhaltenen Abscheidungspotentials, daß sein Normalpotential nahe dem des Silbers liegen muß, und es sei erwähnt, daß elektrochemische Abscheidungsversuche auch an der Anode eine sprunghafte Zunahme der Poloniumabscheidung bei einem bestimmten Potential erkennen ließen, was sich am besten durch die Existenz eines Polonium-Superoxyds erklären läßt. Die elektrochemischen Methoden wurden auch mit bestem Erfolge von Lise Meitner [2]) verwendet, als es sich darum handelte, zum Zwecke physikalischer Untersuchungen radioaktive Substanzen in reinstem Zustand auf kleine Flächen zu konzentrieren.

Ein beliebtes Mittel zur Trennung der kurzlebigen Radioelemente bildete seit jeher die Destillation und Verdampfung derselben, z. B. Erhitzen des mit induzierter Aktivität bedeckten Platinbleches auf eine bestimmte Temperatur. Wie die Untersuchungen von Russell [3]), Schrader [4]), Eva Ramstedt [5]), Hahn und Meitner [6]) zeigen, lassen sich die B- und C-Produkte voneinander trennen, während namentlich der von Loria [7]) aufgenommene charakteristische Verlauf der Verdampfungskurven zeigt, daß die Isotope auch in dieser Beziehung sich völlig gleich verhalten, somit auch ihre Trennung durch eine einfache Destillation nicht aussichtsreich erscheint.

Eine originelle Methode, reine C-Produkte herzustellen, hat kürzlich Godlewski [8]) ausgearbeitet, die wegen ihrer Einfachheit hier erwähnt werden möge. Er benutzte die schon früher von Paneth und ihm festgestellte Eigenschaft mancher Radioelemente, kolloidale Lösungen zu bilden, um durch Anwendung der Capillaranalyse mittels Filtrierpapier die C-Produkte fast frei von B-Produkten auf dem Filter zurückzuhalten.

Die Empfindlichkeit radioaktiver Messungen in Verbindung mit der Tatsache der Isotopie bietet einen Kunstgriff dar, um auch inaktive Elemente in sehr geringen Quantitäten einer höchst genauen Messung zugänglich zu machen. Eine solche Verwendung der Radioelemente als Indicatoren hat sich schon in verschiedenen Gebieten der Physik und Chemie bewährt. So läßt sich die Löslichkeit schwer löslicher Salze in eleganter Weise bestimmen, vorausgesetzt, daß ein

---

[1]) v. Hevesy und Paneth, M. 36, 45 [1915].
[2]) Meitner, Phys. Ztschr. 13, 623 [1912].
[3]) Russell, Phil. Mag. 24, 134 [1912].
[4]) Schrader, Phil. Mag. 24, 125 [1912].
[5]) Ramstedt, Le Radium 10, 159 [1913].
[6]) Hahn und Meitner, Phys. Ztschr. 9, 321 [1908].
[7]) Loria, Wien. Ber. 124, 1077 [1915]; Phys. Ztschr. 17, 6 [1916].
[8]) Godlewski, Wien. Anz. 14. Okt. 1915.

stark aktives Isotop existiert. Der Versuch wurde zunächst, und zwar von v. Hevesy und Paneth[1]), mit Bleichromat ausgeführt, das durch eine elektroskopisch bestimmte Menge Radium D indiziert worden war. Aus der Aktivität, die einige Kubikzentimeter der gesättigten Lösung nach dem Verdampfen besaßen — ohne daß ein wägbarer Rückstand zurückgeblieben wäre —, ließ sich berechnen, wieviel Bleichromat in dieser kaum sichtbaren Schicht vorhanden war, mit anderen Worten: die Löslichkeit des Bleichromats. Der Versuch wurde noch genauer mit Thorium B als Indicator wiederholt[2]).

Durch radioaktive Indication gelang es v. Hevesy[3]) auch die Austauschgeschwindigkeit der Atome zwischen festen und flüssigen Phasen und die Diffusionsgeschwindigkeit von Bleiatomen in geschmolzenem Bleichlorid zu bestimmen.

Wenn wir die wichtigsten Ergebnisse der radiochemischen Forschung überblicken, so sind es namentlich zwei, die für die Gesamtchemie von größter Bedeutung sind. Es sind dies die Tatsache des Elementzerfalls und der Begriff der Isotopie.

Die Erkenntnis vom Zerfall der Elemente konnte von den Chemikern, wie es auch tatsächlich geschah, anstandslos akzeptiert werden, da dadurch der Begriff des chemischen Elements und des Atoms in keiner Weise erschüttert wurde. Denn was das wesentliche an der Erscheinung ist, der Zerfall erfolgt vollkommen spontan, ohne daß der Chemiker ihn durch irgendwelche ihm zur Verfügung stehende Hilfsmittel beeinflussen könnte. Selbst wenn erwiesen wäre, daß alle Elemente in einer steten Umwandlung begriffen sind, würde sich an dem alten Begriffe des Elements nichts ändern, da für die endlichen Zeiten, mit denen der Chemiker bei seinen Reaktionen zu rechnen hat, die ihm zugänglichen Elemente Haltepunkte in der Umwandlung darstellen. Der Gedanke, daß alle Elemente aus einem Urstoffe aufgebaut sind, ist ja auch niemals vollständig aus dem Gedankenkreise des Chemikers verschwunden, wie z. B. die Hypothese von Prout und die erst in jüngerer Zeit aus den von Sir N. Lockyer ausgeführten Spektraluntersuchungen heißester Sterne gezogenen Schlüsse zeigen.

Größerem Widerstande wird der Begriff der Isotopie bei den Chemikern begegnen, denn das Atomgewicht galt ihnen als charakte-

---

[1]) v. Hevesy und Paneth, M. **34**, 1401 [1913]; Z. a. Ch. **82**, 223 [1913].

[2]) v. Hevesy und Róna, Ztschr. f. phys. Ch. **89**, 303 [1915].

[3]) v. Hevesy, Wien. Ber. **124**, 131 [1915]; Phys. Ztschr. **16**, 52 [1915] und Jahrb. f. Rad. u. El. **13** [1916].

ristisch für ein Element, und nur schwer werden sie sich dazu verstehen, zuzugeben, daß deutlich unterscheidbare Stoffe durch keine analytischen Verfahren getrennt werden können, denn dies widerspricht ihrem Selbstgefühl.

Eine weitere Schwierigkeit ergibt sich daraus, daß die chemischen Eigenschaften der meisten Radioelemente erst festgestellt wurden, als sowohl ihre physikalischen Eigenschaften wie auch ihr Name von den Physikern festgelegt waren, und daß darum naturgemäß auf die Elementdefinition, die dem Gebrauche des Chemikers entspricht, nicht Rücksicht genommen wurde. Der Physiker ist gewohnt, jede radioaktive Substanz, die durch ihre Konstanten, als Lebensdauer, Strahlungsart, Reichweiten usw., bestimmt ist, als ein eigenes Element zu bezeichnen. So ist nach dem bisherigen radiologischen Sprachgebrauche Radium D ein anderes Element als Blei und dieses ein anderes als Radium G. Welche unerwünschten Konsequenzen diese Terminologie für den Chemiker hat, ergibt folgende Überlegung, bei der ich mich im wesentlichen den bezüglichen Ausführungen Paneths[1]) anschließe. Die seit Boyle übliche Elementdefinition lautet: »Ein Element ist ein Stoff, der durch kein chemisches Verfahren in einfachere zerlegt werden kann.« Wenn wir nun dem Physiker darin folgen, daß wir eine neue Konstante als beweisend für ein neues Element ansehen, so sind wir auf einmal imstande, Elemente willkürlich zu erschaffen und zu zerstören. Nehmen wir z. B. Radium G vom Atomgewicht 206.0 und gewöhnliches Blei vom Atomgewicht 207.2. Jedes ist nach dem Sprachgebrauche des Physikers ein Element. Schmelzen wir sie zusammen, so erhalten wir einen Stoff, der der Boyleschen Elementdefinition vollkommen entspricht, denn er läßt sich in keiner Weise zerlegen, und da er ein neues Atomgewicht zeigt, ist er auch als ein neues Element, nicht als das gleiche mit Ra G oder Pb zu betrachten. Wir haben also aus zwei verschiedenen Elementen ein drittes erzeugt. Damit haben wir uns zum tatsächlichen Sinne, nicht nur zum Wortlaute der chemischen Elementdefinition in Gegensatz gestellt. Da wir aber als Chemiker auf den Begriff des Elements im alten Sinne nicht verzichten können und es sehr unzweckmäßig wäre, für den alten Begriff einen neuen Namen zu schaffen, werden wir an den Radiologen das Ersuchen stellen müssen, Isotope nicht als verschiedene chemische Elemente anzusprechen; sie sind zwar verschiedene Radioelemente, aber nur verschiedene Arten eines und desselben chemischen Elements. Der Chemiker kann dann ruhig seine Elementdefinition beibehalten; nur

---

[1]) Paneth, Ztschr. f. phys. Ch. 91, 171 [1916].

muß er ausdrücklich hervorheben, wann er zwei Stoffe, die nicht mehr chemisch getrennt werden können, nur als Arten desselben Elements ansieht, auch wenn sie nicht in allen Eigenschaften übereinstimmen. Um die analytisch-chemische Bedeutung des Elementbegriffs hervortreten zu lassen, empfiehlt sich dann eine Formulierung, wie etwa die folgende: »Grundstoffe, die, einmal gemischt, durch kein chemisches Verfahren wieder getrennt werden können, gelten als ein und dasselbe Element, bezw., wenn sie Unterschiede aufweisen, als Arten desselben Elements.« Die Unterschiede, um die es sich hier handelt, sind solche, wie sie zwischen Isotopen bestehen können, nämlich Differenzen im radioaktiven Verhalten oder im Atomgewicht. Radium D und Radium G sind nach dieser Definition Arten von Blei.

Wenn auch diese Anschauung insofern an den Dogmen der Chemie zu rütteln scheint, als nach ihr das Atomgewicht keine Konstante ist, sondern innerhalb gewisser Grenzen schwankt, so ist doch, wie schon gelegentlich der Konstatierung der Atomgewichtsdifferenzen bei Isotopen hervorgehoben wurde, dieser Gedanke für den Chemiker weniger revolutionierend als die Möglichkeit, Elemente willkürlich zu erschaffen und zu zerstören, so daß dieser Definitionsvorschlag als der konservativere bezeichnet werden kann.

Auf Grund dieser Definition können wir sagen, daß die Radioaktivität uns fünf neue Elemente kennen gelehrt hat, so daß heute 87 Elemente bekannt sind.

Auf Grund von Untersuchungen mehr physikalischer Natur, die aber trotzdem mit dem hier besprochenen Thema in engstem Zusammenhange stehen, können wir auch die Zahl der noch zu entdeckenden Elemente angeben. Ich gehe zum Schluß auch noch darauf ein, weil diese Untersuchungen uns eine Element-Konstante vermittelt haben, die geeignet scheint, die Rolle, welche bisher das Atomgewicht bei der natürlichen Einordnung der Elemente gespielt hat, in vollkommenerer Weise zu übernehmen. Es ist Ihnen bekannt, daß die Elemente auch im jetzt üblichen periodischen System nicht durchweg nach der Reihenfolge ihrer Atomgewichte geordnet sind, und es ist öfter vermutet worden, daß ihrer Aufeinanderfolge eine andere konstante Größe zugrunde liegt, so daß die Ordnungszahl eine bestimmte, noch nicht durchschaute Bedeutung besitzt. Es sei nur auf die Untersuchungen von Rydberg[1]), St. Meyer[2]), van den Broek[3]) verwiesen. Diese

---

[1]) Rydberg, Z. a. Ch. **14**, 66 [1897].

[2]) St. Meyer, Vierteljahrsber. d. Wien. Ver. z. Förd. d. phys.-chem. Unterr. **12**, 1 [1906].

[3]) van den Broek, Phys. Ztschr. **14**, 32 [1913].

Größe ist nun, wie aus Experimenten, die vornehmlich im Rutherfordschen Laboratorium ausgeführt wurden und auf die ich nicht näher eingehen kann, identisch mit der sogenannten Kernladungszahl. Rutherford und Bohr stellen sich jedes chemische Atom aufgebaut vor aus einem Massekern, der eine bestimmte Anzahl von positiven Elementar-Ladungen trägt, H = 1, He = 2 usw., um welchen die gleiche Anzahl negativer Elektronen kreist. Die chemischen Eigenschaften und das Spektrum sind durch die Zahl und Anordnung der Elektronen bestimmt, das Atomgewicht und die radioaktiven Eigenschaften durch die Masse und Struktur des Kerns. Da die Elektronenanordnung nur von der Ladung, nicht aber von der Masse des Kerns abhängt, ist die Möglichkeit gegeben, daß Atome von verschiedenem Gewicht und verschiedenen radioaktiven Eigenschaften chemisch nicht unterscheidbar, mit anderen Worten isotop sind.

Diese theoretischen Überlegungen erfuhren eine experimentelle Bestätigung durch die Untersuchungen von Moseley über die charakteristischen Röntgen-Spektren der Elemente.

Durch die Entdeckung der Interferenz der Röntgen-Strahlen bei Auftreffen auf ein Krystallgitter durch v. Laue, Friedrich und Knipping[1]), die dann eine Ergänzung fand durch die theoretischen und experimentellen Untersuchungen der HHrn. W. H. und W. L. Bragg[2]) über die Reflexion von Röntgen-Strahlen an einer Netzebene eines Krystalls, wurde eine spektrographische Untersuchung der sogenannten charakteristischen Röntgen-Spektren der einzelnen Elemente, die als Antikathoden Verwendung fanden, ermöglicht. Moseley hat die Hochfrequenzspektren einer großen Zahl von Elementen photographisch aufgenommen und fand durch Vergleich derselben, daß jedes Element Strahlen mehrerer Wellenlängen aussendet, die in ihrer Intensität und Frequenz stets in demselben Verhältnis zu einander stehen, so daß die entsprechenden Linien verschiedener Elemente leicht erkannt werden. Es läßt sich allgemein sagen, daß die Frequenz korrespondierender charakteristischer Linien mit steigendem Atomgewicht größer wird. Für die sprunghafte Änderung der Wellenlänge der charakteristischen Röntgen-Strahlen fand Moseley[3])

---

[1]) v. Laue, Friedrich und Knipping, Sitzber. München **1912**, 303; W. **41**, 971 [1913]; vergl. auch v. Laue, Jahrb. f. Rad. u. El. **11**, 308 [1914].

[2]) W. H. Bragg und W. L. Bragg, Proc. Roy. Soc. London **88**, 423 [1913]; W. L. Bragg, Proc. Roy. Soc. London **89**, 428 [1913], und Jahrb. f. Rad. u. El. **11**, 308 [1914].

[3]) Moseley, Phil. Mag. **26**, 1024 [1913]; **27**, 703 [1914].

dann eine wichtige Gesetzmäßigkeit, die sich etwa in der Weise ausdrücken läßt, daß sich eine lineare Anordnung der Elemente ergibt, wenn man die Ordnungszahlen derselben auf die Abszisse in gleichen Abständen und die Wurzel aus der Frequenz der Röntgen-Linie auf die Ordinate aufträgt.

Daraus ließ sich folgern, daß jedem Element eine fundamentale Konstante zukommt, die sich im Gegensatz zum Atomgewicht von Element zu Element um genau den gleichen Betrag ändert. Diese fundamentale Konstante kann, wie sich aus dem Rutherford-Bohrschen Atommodell ergibt, nur die Kernladungszahl sein. Für Isotope läßt sich nach der Untersuchung von Rutherford und Andrade über den spektroskopischen Vergleich der γ-Strahlung von Radium B mit der charakteristischen Röntgen-Strahlung von Blei auch eine völlige Identität der Röntgen-Spektren erwarten, also eine gleiche Kernladungszahl, woraus folgt, daß Isotope auch von diesem Gesichtspunkte aus als ein und dasselbe Element aufzufassen sind.

Sehen wir aber auch ganz von atomtheoretischen Überlegungen ab und lassen die Frage dahingestellt, welcher Natur die Fundamentalgröße ist, die sich in der Moseleyschen Beziehung von einem Element zum nächsten um eine Einheit ändert, so bleibt dennoch die Bedeutung dieser linearen Beziehung für den Chemiker bestehen. Sie ermöglicht ein natürliches lineares System der Elemente, das frei ist von den dem periodischen System anhaftenden Anomalien, da sich aus den charakteristischen Röntgen-Spektren die Reihenfolge Tellur-Jod, Nickel-Kobalt und Argon-Kalium ergibt, ganz so wie sie die Mendelejeffsche Anordnung trotz der Unstimmigkeit der bezüglichen Atomgewichte annehmen mußte. Die lineare Anordnung würde an einzelnen Stellen unterbrochen sein, wenn wir die jetzt bekannten Elemente lückenlos auf einander folgen ließen. Lassen wir aber an einigen wenigen, im ganzen 5, Stellen Plätze frei für noch zu entdeckende Elemente, so bleibt die geradlineare Beziehung erhalten.

Besonders wichtig ist es, daß in diesem System die seltenen Erden nicht von den anderen Elementen unterschieden sind. Jeder kommt ein bestimmter Platz zu, und wir können daher auch aus der Moseleyschen Beziehung die Zahl der seltenen Erden, die auf Grund des periodischen Systems nicht zu begrenzen war, voraussagen. Wir finden, daß im ganzen nur noch eine seltene Erde zu entdecken ist (Fig. 6). Wenn wir also das Röntgen-Spektrum als Charakteristikum eines chemischen Elementes und somit, wie schon früher empfohlen, Isotope als ein und dasselbe Element betrachten, so sprechen wir damit gleichzeitig aus, daß ein Element von einer

bestimmten Atomnummer aus verschiedenen Atomen bestehen kann, die sich in ihrem Gewicht und radioaktiven Eigenschaften unterscheiden. Für den Chemiker ist z. B. die Entdeckung des Radiologen, daß das chemische Element Uran stets zweierlei Arten von Atomen, UI und UII, enthält, die sich im Atomgewicht um 4 Einheiten unterscheiden, nur von ganz geringer Bedeutung, besonders da hier die 2. Atomart nur in verschwindend kleiner Menge vorhanden ist.

0	VIII	I a b	II a b	III a b	IV a b	V a b	VI a b	VII a b
		H 1						
He 2		Li 3	Be 4	B 5	C 6	N 7	O 8	F 9
Ne 10		Na 11	Mg 12	Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17
Ar 18		K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25
	Fe Co Ni 26 27 28	Cu 29	Zn 30	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35
Kr 36		Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	– 43
	Ru Rh Pd 44 45 46	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	J 53
X 54		Cs 55	Ba 56	La Ce Pr Nd – Sm Eu 57 58 59 60 61 62 63				
Gd Tb Dy Ho Er Tu Ad Cp Tu II 64 65 66 67 68 69 70 71 72						Ta 73	W 74	– 75
	Os Ir Pt 76 77 78	Au 79	Hg 80	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	– 85
Em 86		– 87	Ra 88	Ac 89	Th 90	Bv 91	U 92	

Figur 6.

Der Radiologe muß, was Lebensdauer, Reichweite der Strahlung usw. betrifft, die beiden radioaktiven Substanzen streng auseinander halten und das chemische Uran ist für ihn ein Gemisch. Um trotzdem mit der chemischen Elementdefinition nicht in Widerspruch zu geraten, empfiehlt es sich, wenn man seine Aufmerksamkeit auf die radioaktiven Eigenschaften richtet, das Uran als Mischelement zu bezeichnen, während ein Element, das nur eine Art von Atomen enthält, als ein Reinelement zu bezeichnen ist[1]).

[1]) Paneth, l. c.

Aus wieviel Arten von Atomen ein Element im Maximum bestehen kann, wissen wir nicht. Beim Blei sind bis jetzt 8 verschiedene Arten nachgewiesen, und diese Zahl kann durch Entdeckung weiterer Isotope vermehrt werden. Wir können nur soviel sagen, daß gegenwärtig 120 verschiedene Arten von Atomen bereits bekannt sind. Anders steht es mit der Zahl der Elemente. Aus der Moseleyschen Beziehung folgt, daß vom Wasserstoff bis zum Uran nur 92 Elemente existieren. 87 davon sind bereits bekannt, 5 bleiben noch zu entdecken.

Berücksichtigen wir die erstaunlich rasche Entwicklung, welche auf diesem Gebiete die Forschung unter der Leitung glänzender Pfadfinder genommen hat, so ist uns die Hoffnung gestattet, daß vielleicht schon die nahe Zukunft uns die Bekanntschaft dieser noch unentdeckten Elemente vermitteln wird. Was heute noch im Schoß der Erde ruht, kann morgen schon als wissenschaftliche Entdeckung die Welt erfüllen und in diesem — wie ich mir wohl bewußt bin, etwas veränderten — Sinn können wir uns auf die Erfüllung der Prophezeiung des alten Horaz freuen:

Quidquid sub terra est, in apricum proferet aetas.

---

193. A. Hantzsch: Zur Abwehr gegen Hrn. F. Kehrmann.

(Eingegangen am 14. Juni 1916.)

Zu den mehrere Seiten langen Erörterungen, die Hr. F. Kehrmann mit dem Titel »Zur Abwehr gegen Hrn. Hantzsch« versehen zu dürfen geglaubt hat[1]), nur eine kurze Richtigstellung. Wie gezeigt werden wird, hat Hr. Kehrmann meine Veröffentlichungen nur deshalb als »grundlose Angriffe« und als unrichtig bezeichnen können, weil er in seiner »Geschichte der Entdeckung und Bearbeitung der Jodide des Methylphenazoniums« gerade die wesentlichsten Punkte entweder völlig übergangen oder nicht richtig dargestellt hat. Deshalb ist zunächst der wahre Tatbestand festzustellen. Hr. Kehrmann hatte anfangs als »*meri*-chinoides Trijodid ein aus unreinem Methylphenazonium-Methylsulfat erhaltenes grünes Salz, angeblich praktisch von der Zusammensetzung des *holo*-chinoiden Jodids ($C_{13}H_{11}N_2J$) mit rund 39.5% Jod und angeblich von der Formel $C_{39}H_{35}N_6J_3$ beschrieben, das als Salz A bezeichnet werde; er hatte daraufhin gleichzeitig verschiedene

[1]) B. 49, 1207 [1916].

der von mir entdeckten chromoisomeren Acridoniumsalze »sehr wahrscheinlich« auch als *meri*-chinoide, also nicht als isomere Salze angesprochen und diese Behauptung sehr ausführlich diskutiert. Da hierdurch die Richtigkeit meiner Versuche von ihm ohne jeden experimentellen Grund in Frage gestellt wurde, war ich, sehr gegen meinen Wunsch, zu der zeitraubenden Nachprüfung der einschlägigen Arbeiten von Kehrmann und von mir selbst genötigt und berechtigt, ohne auf weitere Versuche des Hrn. Kehrmann zu warten. Der Vorwurf Kehrmanns, ich sei mit dieser Nachprüfung seinen Versuchen »zuvorgekommen, ohne seine experimentelle Veröffentlichung abzuwarten«, ist also als unberechtigt zurückzuweisen. Außerdem waren seine obigen Angaben über das grüne Jodid eindeutig bestimmt und daher als abgeschlossen anzusehen. Bei meiner Nachprüfung ergab sich nun zunächst, daß das Verhalten des grünen Salzes (A) mit der ihm von Kehrmann erteilten Formel unvereinbar war, und da es analytisch dieselbe Zusammensetzung wie das *holo*-chinoide Salz haben sollte und die Richtigkeit von Kehrmanns und Havas' Angaben (vom Jahre 1913) natürlich nicht bezweifelt wurde, so konnte es nach seinem Verhalten nur für ein Chromoisomeres angesehen werden.

Demgegenüber beharrte Hr. Kehrmann in mehreren kurzen Notizen darauf, an der *meri*-chinoiden Natur des grünen Jodids festhalten zu müssen. Diese Behauptungen sind aber dadurch, daß das Wesentlichste ausgelassen worden ist, durchaus irreführend und sogar in dieser Form direkt unrichtig. Denn Hr. Kehrmann hat damals nicht erwähnt, sondern erst später veröffentlicht, daß das von ihm beschriebene angebliche grüne Trijodid (Salz A) nur ein durch Spuren des Trijodids verunreinigtes Salz gewesen ist, und daß das wahre *meri*-chinoide Trijodid nicht weniger als rund 14% Jod mehr enthält und die von der des Salzes A völlig verschiedene Formel $C_{26}H_{24}N_4J_4$ (+ C_2H_6O) besitzt, daß es sich also um ein völlig neues Salz B handelt. Und ebenso geht Hr. Kehrmann in seiner neuesten »Geschichte der Entdeckung der Jodide des Methylphenazoniums« über diesen seinen wohl recht erheblichen Fehler hinweg und bezeichnet ihn erst später und außerhalb der historischen Aufeinanderfolge, nur gelegentlich als einen »sehr verzeihlichen Irrtum«. Jedenfalls ist aber nur Hr. Kehrmann für alle Konsequenzen dieses seines grundlegenden Irrtums verantwortlich; dennoch glaubt er meine Angaben und Ansichten über das grüne Jodid als »falsch« bezeichnen zu dürfen, indem er sie mit Unrecht auf das mir damals noch unbekannte Salz B bezieht, für das sie natürlich nicht gelten können. Denn sie können sich selbstverständlich nur auf das Salz A beziehen und bleiben deshalb richtig. Und so ist auch Kehrmanns Behauptung, ich habe mich mit meiner »Auffassung

als Chinhydronsalz .... ganz einfach im Irrtum befunden« unrichtig; denn Kehrmanns angebliches Salz A existiert überhaupt nicht (da es nur ein verunreinigtes *holo*-chinoides Salz war), ist also auch kein Chinhydronsalz; so war ich auch deshalb vollständig berechtigt, Kehrmanns Auffassung des Salzes A als falsch zu erklären, was von ihm außerdem noch in der entstellten Form wiedergegeben wird, ich hätte geglaubt, bewiesen zu haben, daß seine »Chinhydrontheorie falsch« sei.

Hiernach brauche ich auf die übrigen aus gleichem Grunde unrichtigen Beleuchtungen meiner Arbeiten über das grüne Trijodid nicht weiter einzugehen; denn diese nach Hrn. Kehrmann »unberechtigten Angriffe« waren durchaus berechtigte Berichtigungen von Kehrmanns unrichtigen Angaben.

Schließlich nur noch ein Wort über Hrn. Kehrmanns Angriffe auf die Chromoisomerie der Acridoniumsalze. Wenn trotz der von mir unzweifelhaft nachgewiesenen Chromoisomerie von Oniumsalzen (namentlich in der Pyridinreihe) Hr. Kehrmann die Chromoisomerie der Acridoniumsalze wiederholt ohne jede experimentelle Begründung angezweifelt und sogar gleichzeitig von der sogenannten Chromoisomerie dieser Salze gesprochen hat, so wird es wohl allgemein für richtig und für geboten erachtet werden, gegen ein solches, dem akademischen Brauch zuwiderlaufendes Vorgehen Einspruch zu erheben. Dieses Urteil über die Polemik des Hrn. Kehrmann kann auch durch seinen inzwischen erfolgten, an sich sehr bedeutungsvollen Nachweis[1]) nicht berührt werden, daß die Farbverschiedenheit gewisser Acridoniumsalze durch eine dem synthetischen Phenylacridin sehr hartnäckig anhaftende fremde Base zurückgeführt werden muß — was mich nur veranlaßt hat, die vorliegende bereits vorher zur Veröffentlichung eingesandte Notiz bis zur Nachprüfung dieser Tatsache zurückzuhalten. So wird auch der Schlußsatz von Hrn. Kehrmanns polemischem Artikel, er sei »leider infolge höherer Gewalt (Ausbruch des Krieges) auch heute noch nicht in der Lage, die Nachprüfung der Chromoisomerie der Acridinsalze abzuschließen, müsse also Hrn. Hantzsch noch um etwas Geduld ersuchen«, wohl nach allgemeiner Ansicht das obige Urteil über die Art und Weise einer derartigen Polemik nur bestätigen können.

---

[1]) B. 49, 1338 [1916].

194. C. Kelber: Die katalytische Hydrogenisation organischer Verbindungen mit unedlen Metallen bei Zimmertemperatur.

Der Einfluß von Kontaktgiften auf die Hydrogenisation.

[2. Mitteilung, aus dem Laborat. von Kraemer und Flammer, Heilbronn.]

(Eingegangen am 5. Juli 1916.)

Den Einfluß von Fremdstoffen auf die Hydrogenisation ungesättigter Verbindungen durch Platin und Palladium haben C. Paal[1]) und seine Schüler eingehend studiert. C. Paal zeigte, daß von vielen Metallen und unlöslichen Metallverbindungen nur Magnesium und Nickel (bei Verwendung von Palladium auch Kobalt) die Wasserstoffübertragung an ungesättigte Verbindungen nicht ungünstig beeinflussen, während Eisen, Kupfer, Zinn, Wismut, Blei, Cadmium, Silber und Aluminium sowohl als Metalle als auch als unlösliche Metallverbindungen eine mehr oder minder starke Hemmung auf die Hydrogenisation ausüben.

Außer über die Beeinflussung des Hydrogenisationsprozesses durch Metalle und Metallverbindungen hat C. Paal über die Lähmungen der kolloiden Edelmetall-Katalysatoren durch Cyanwasserstoff, Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff gearbeitet und gefunden, daß diese Substanzen auf die Kolloide lähmend wirken und die Wasserstoffanlagerung an ungesättigte Verbindungen verhindern.

Vor kurzem[2]) habe ich über Hydrogenisationen berichtet, die ich mit Nickelkatalysatoren ausgeführt habe, welche auf verschiedene Weise aus den basischen Carbonaten hergestellt waren. Es war mir von Interesse, festzustellen, ob Kontaktgifte diese Katalysatoren überhaupt beeinflussen und, wenn dies der Fall ist, ob dann eine gleichmäßige Vergiftung dieser, auf verschiedene Weise und bei verschiedenen Temperaturen gewonnenen Kontaktsubstanzen eintritt.

Die Untersuchungen, bei denen als Antikatalysatoren Cyankalium, Cyanwasserstoff, Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff verwendet wurden, haben gezeigt, daß die verschiedenen Nickelkatalysatoren bei Anwendung gleicher Mengen und unter den gleichen Bedingungen ein völlig verschiedenes Verhalten bei Hydrogenisationen gegen diese Kontaktgifte erkennen lassen.

---

[1]) B. **44**, 1013 [1911]; **46**, 3069, 4010 [1913]; A. Schwarz, Inaug.-Dissert., Erlangen 1912.

[2]) B. **49**, 55 [1916].

Die zur Verwendung gelangenden Katalysatoren waren folgende:

I. Katalysator aus basischem Nickelcarbonat bei 450° im Wasserstoffstrom reduziert.

II. Katalysator aus basischem Nickelcarbonat bei 310° im Wasserstoffstrom reduziert.

III. Katalysator aus, auf anorganischem Träger[1]) befindlichem, basischem Nickelcarbonat bei 450° im Wasserstoffstrom reduziert.

Wie aus den folgenden Versuchen hervorgeht, ist Katalysator I am empfindlichsten gegen Kontaktgifte, Katalysator II benötigt schon wesentlich größere Mengen zur Lähmung und Katalysator III zeigt eine überraschende Widerstandskraft gegen die Vergiftung durch Antikatalysatoren.

Die intensive Lähmung des Katalysators I durch geringe Mengen Kontaktgifte läßt sich dadurch erklären, daß durch das Erhitzen auf höhere Temperaturen eine Änderung der Oberfläche der einzelnen Teilchen des Überträgers erzielt wird und nur wenige Stellen an diesen Teilchen befähigt sind, Wasserstoff aufzunehmen und zu übertragen. Diese wenigen Punkte werden, da sie reaktionsfähiger wie das übrige Nickel sind, zuerst auf das Kontaktgift einwirken, und dadurch bald der gesamte Katalysator durch verhältnismäßig geringe Menge Antikatalysator vergiftet werden. Katalysator II hingegen, der bei niederer Temperatur reduziert wurde, besitzt noch viele Wasserstoff übertragende Stellen an den Überträgerteilchen und benötigt dementsprechend auch eine größere Menge Kontaktgift. Bei Katalysator III, der bei höherer Temperatur mit Wasserstoff behandelt wurde, kann man annehmen, daß die Gegenwart des Trägergerüstes hier die Änderung der Oberfläche des Katalysators verhindert. Ob die Gegenwart von Anti-Antikatalysatoren (Eisenoxyde?) oder andere Gründe den Katalysator gegen die Kontaktgifte weniger empfindlich machen als die beiden anderen Überträger, werden weitere Versuche entscheiden können.

Bei der Vergiftung von Katalysatoren durch Kontaktgifte ist es von Interesse, festzustellen, auf welche Weise die Lähmung der Kontaktsubstanzen erfolgt und welche Veränderungen der Katalysator und die Substanz, welche die Lähmung bewirkt, erleiden. Die Verwendung größerer Mengen Katalysatoren und damit auch quantitativ nachweisbarer Mengen Kontaktgifte ermöglichten es, die Umwandlungen zu verfolgen und Einblicke in das Wesen der Wirkung der Kontaktgifte bei der katalytischen Hydrogenisation zu erhalten.

---

[1]) B. 49, 60 [1916].

Auf welche Art und zu welchen Verbindungen die Antikatalysatoren mit den Katalysatoren in Reaktion treten, wird bei den einzelnen Kontaktgiften gezeigt werden.

Vergiftung der Katalysatoren durch Kontaktgifte.

Die Versuche wurden bei Zimmertemperatur und unter Atmosphärendruck in Schüttelenten ausgeführt. Zur Verwendung kamen stets 0.5 g Metall, das immer 20 Minuten mit der entsprechenden Menge des Kontaktgiftes in 25 ccm Wasser in einer Wasserstoffatmosphäre geschüttelt wurde. Hierauf wurde eine Lösung von zimtsaurem Natrium (0.75 g Zimtsäure in etwas mehr als der berechneten Menge Natronlauge gelöst) in 25 ccm Wasser eingesaugt und die Ente in schüttelnde Bewegung gesetzt. Alle fünf Minuten wurden die absorbierten Volumina Wasserstoff festgestellt und die Versuche solange fortgesetzt, bis keine Aufnahme von Wasserstoff mehr stattfand.

Während Katalysator II und III ungefähr die gleichen Mengen Wasserstoff an das zimtsaure Natrium unter den gleichen Bedingungen rasch anzulagern vermögen, lassen sich mit Katalysator I Hydrogenisationen nur langsam ausführen. Um deshalb einen Vergleich zwischen den verschiedenen Wasserstoffüberträgern bei Vergiftungen ziehen zu können, gebe ich das noch vorhandene Hydrogenisationsvermögen der einzelnen Katalysatoren, die durch bestimmte Mengen Kontakgifte gelähmt sind, in Prozenten an und vergleiche immer die ersten 15 Minuten der Hydrogenisation.

Cyankalium.

Cyankalium erwies sich, wie erwartet, als das stärkste Kontaktgift. Zur Vergiftung diente eine Cyankaliumlösung, deren Cyanwasserstoffgehalt titrimetrisch ermittelt wurde.

I. Nickelkatalysator (0.5 g) bei 450° im Wasserstoffstrom reduziert.

Zeit in Minuten	5	10	15	20	25	30	35	40	50	60
Cyanwasserstoff										
0.0000 g	7.2	13.9	21.3	30.7	39.4	44.9	54.4	65.2	75.3	85
0.00005 »	2.7	6.3	9.4	12.1	15.3	19.7	23.7	26.4	33.1	41.2
0.0001 »	0.5	0.8	1.4	2.3	2.9	3.4	4	4.6	5.8	7
0.0003 »	0.1	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.7	—	—	—
0.001 »	0.1	0.3	0.4	0.4	—	—	—	—	—	—

Wasserstoff ccm (0°, 760 mm).

II. Nickelkatalysator (0.5 g) bei 310° im Wasserstoffstrom reduziert.

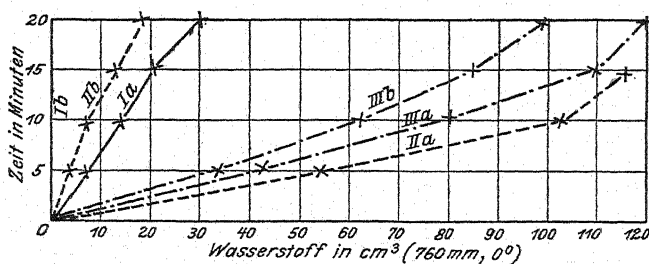
Zeit in Minuten	5	10	15	20	25	30	35	40	50	60
Cyanwasserstoff										
0.0000 g	54.2	103.3	115.5	—	—	—	—	—	—	—
0.0003 »	28.2	46.1	64	77.9	98.1	111	115.5	—	—	—
0.0006 »	7.2	15.2	26	35.8	—	—	—	—	—	—
0.001 »	3.5	7	13	17	26.9	30.3	35.4	38.9	46.1	54.8
0.002 »	0.2	0.2	—	—	—	—	—	—	—	—

Wasserstoff ccm (0°, 760 mm).

III. Nickelkatalysator (5.0 g) auf anorganischem Träger (10 % Ni) bei 450° im Wasserstoffstrom reduziert.

Zeit in Minuten	5	10	15	20	25	30	35	40	50	60
Cyanwasserstoff										
0.0000 g	43	80.6	110	116.1	—	—	—	—	—	—
0.0003 »	43.3	79.7	115.5	117.3	—	—	—	—	—	—
0.001 »	34.3	62.5	84.9	99.2	109.9	—	—	—	—	—
0.002 »	8.1	17	24.2	32.3	39.4	50.2	57.3	66.3	83.3	99.4
0.01 »	2.5	3.1	4	4.7	5.2	5.9	6.5	7.4	8.7	10
0.02 »	1.1	1.5	1.9	2.3	2.9	3.2	3.4	3.6	4	4.4

Wasserstoff ccm (0°, 760 mm).

Von den drei Katalysatoren wird am stärksten Katalysator I beeinflußt, durch 0.00005 g Cyanwasserstoff wird das Wasserstoffübertragungsvermögen auf 45 % herabgesetzt, 0.0003 g davon lähmen ihn völlig. Katalysator II wird durch 0.0003 g auf 55 % seiner ursprünglichen Wirkungsfähigkeit herabgedrückt, 0.001 g machen ihn inaktiv. Den größten Widerstand gegen die Vergiftung zeigt Katalysator III, 0.002 g setzen seine Wirkung auf 25 % herab und erst die 10-fache Menge tötet ihn.

Figur 1.

Vorstehende Figur (1) zeigt die antikatalytische Wirkung von Cyankalium, bei Anwendung einer 0.001 g HCN entsprechenden Menge

auf die verschiedenen Nickelkatalysatoren. Es bedeutet *a* ohne, *b* mit Zusatz des Cyankaliums.

Cyanwasserstoff.

Hier diente eine wäßrige Lösung von Cyanwasserstoff, deren Gehalt titrimetrisch bestimmt wurde, zum Studium der Beeinflussung der Katalysatoren [1]).

I. Nickelkatalysator (0.5 g) bei 450° im Wasserstoffstrom reduziert.

Zeit in Minuten	5	10	15	20	25	30	35	40	50	60
Cyanwasserstoff										
0.0000 g [2])	20.3	47.7	70.7	94.9	104.6	—	—	—	—	—
0.0005 »	18.3	31.8	44.4	57.4	68.7	—	—	—	—	—
0.001 »	7.0	11.4	15.5	20.9	24.7	29.2	33.7	38.2	45.0	49.4
0.002 »	0.5	0.8	1.1	1.1	—	—	—	—	—	—

Wasserstoff ccm (0°, 760 mm).

II. Nickelkatalysator (0.5 g) bei 310° im Wasserstoffstrom reduziert.

Zeit in Minuten	5	10	15	20	25	30	35	40	50	60
Cyanwasserstoff										
0.0000 g	38.2	80.5	106.6	113.9	114.0	—	—	—	—	—
0.0005 »	27.6	46.5	64.5	—	—	—	—	—	—	—
0.001 »	18.0	38.8	53.1	66.6	79.4	85.5	96.3	103.5	109.8	114.8
0.002 »	2.7	5.4	8.3	11.5	14.0	16.0	17.1	18.8	19.8	20.3
0.003 »	1.2	2.0	3.0	3.6	4.3	4.7	5.5	6.1	7.0	7.4
0.005 »	1.1	1.1	—	—	—	—	—	—	—	—

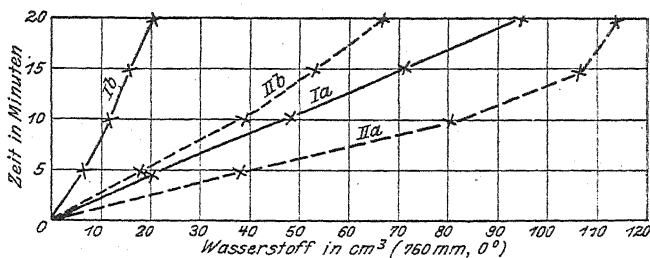
Wasserstoff ccm (0°, 760 mm).

Die obenstehenden Versuche ergeben, daß Cyanwasserstoff eine geringere Giftigkeit als Cyankalium den Katalysatoren gegenüber zeigt. Dieses Verhalten läßt sich dadurch erklären, daß Cyanwasserstoff bei Gegenwart von Nickel und Wasserstoff rasch verändert wird, so daß eine lähmende Wirkung nur in geringerem Maße hervorgerufen wird. Spätere Versuche lehren, daß den mit Cyanwasserstoff vergifteten Katalysatoren nur Spuren von Kontaktgiften anhaften,

[1]) Die folgenden Versuche wurden mit äußerst sorgfältig von jeder Spur Alkali befreiten Katalysatoren ausgeführt, schon geringe Mengen von Alkalien geben ganz andere Werte. Da es nicht gelang, den Trägerkatalysator ebenfalls völlig alkalifrei zu erhalten, wurde auf dessen Anwendung verzichtet.

[2]) Der von Alkalien und anderen löslichen Substanzen völlig befreite, bei 450° reduzierte Katalysator wies eine wesentlich erhöhte Fähigkeit, Wasserstoff zu übertragen, auf.

während bei Zusatz von Cyankalium[1]) der Katalysator reichlich das, allerdings veränderte, Kontaktgift aufweist.

Die lähmende Wirkung von 0.001 g Cyanwasserstoff auf die beiden trägerfreien Katalysatoren wird durch folgende Figur (2) gezeigt, es bedeutet *a* und *b* ohne resp. mit dem Kontaktgift.

Figur 2.

Zur Prüfung der Einwirkung von Cyanwasserstoff, Cyankalium und Cyannickel auf den Überträger wurde Katalysator II, nach Sättigung mit Wasserstoff mit einer bestimmten Menge einer Lösung von Cyanwasserstoff oder Cyankalium resp. mit Nickelcyanür in Wasserstoffatmosphäre bis zum Eintritt der Volumenkonstanz geschüttelt. Darauf wurde die Flüssigkeit vom Katalysator getrennt und im Filtrat und im Nickel das Kontaktgift bestimmt.

Es zeigte sich nun, daß das Filtrat des mit Wasserstoff behandelten Gemisches von Katalysator und Kontaktgift frei von Cyanwasserstoff, aber immer stark alkalisch war und Ammoniak enthielt, das durch katalytische Hydrogenisation des Cyanwasserstoffs resp. einer Nickelcyanverbindung entstanden sein konnte, da immer ein Verbrauch von mehreren ccm Wasserstoff (vergl. Tabelle 1) festzustellen war.

Das Nickel selbst gibt, in Schwefelsäure gelöst, beim Erhitzen mit Lauge ein alkalisches Destillat, das ebenfalls Ammoniak enthält. Amine, die sich schon in geringen Mengen durch den Geruch wahrnehmen lassen, waren im Filtrat und im Nickel nicht oder nur in Spuren vorhanden.

Behandelt man den vergifteten Katalysator, ohne ihn vorher in Schwefelsäure zu lösen, sofort mit Lauge, so ist das erhaltene Destillat ebenfalls alkalisch und gibt die Reaktionen des Ammoniaks; auch hier ist Amingeruch nicht wahrnehmbar.

---

[1]) Setzt man bei Verwendung von alkalifreien Katalysatoren und Cyanwasserstoff Spuren von Soda zu, so erhält man die gleichen Resultate.

Die folgende Tabelle (1) bringt die Daten, die beim Schütteln des Nickelkatalysators mit einer Cyanwasserstofflösung, einer Lösung von Cyankalium und mit Nickelcyanür erhalten wurden.

Tabelle 1.

Katalysator	Kontaktgift	verbrauchter Wasserstoff ccm (0°, 760 mm) nach Ni-Sättigung ccm	Cyanwasserstoff[1]		Gesamtmenge Cyanwasserstoff g
			Filtrat g	Nickel g	
3 g Ni 310° alkalifrei	0.0108 g HCN	5.9	0.0092	0.0014	0.0106
3 g Ni 310° alkalifrei	0.0108 g HCN	5.3	0.0086	0.0014	0.0100
3 g Ni 310° alkalifrei	KCN = 0.0108 g HCN	5.5	0.0068	0.0038	0.0106
3 g Ni 310° alkalifrei	KCN = 0.0108 g HCN	5.5	0.0062	0.0039	0.0101
3 g Ni 310°	0.0300 g Nickelcyanür (= 0.0143 g HCN)	[f. Ni + $Ni(CN)_2$] 23.9	0.0075	0.0065 (Spuren von HCN vorhanden)	0.0140

Ein mit 0.01 g Cyanwasserstoff (in Form von Kaliumcyanid) vergifteter Nickelkatalysator (3.0 g), filtriert und mit Wasser ausgewaschen, ist unfähig, Wasserstoff an eine wäßrige Lösung von zimtsaurem Natrium anzulagern (Tabelle 2, b). Behandelt man jedoch diesen Katalysator mit Wasser und Wasserstoff, filtriert und setzt diese Behandlung mehrmals fort, so läßt sich der Katalysator regenerieren und zeigt wieder die Fähigkeit, Wasserstoff zu übertragen (Tabelle 2, c). Der gleiche Effekt wird durch Erwärmen des einmal mit Wasserstoff behandelten, vergifteten Katalysators durch Ammoniak erreicht, ohne daß im Ammoniak nachweisbare Mengen von Kontaktgift vorhanden waren, wie es der Fall sein müßte, wenn der Cyanwasserstoff als Nickelcyanür darin vorhanden wäre (Tabelle 2, d).

Der beste Erfolg wird durch Kochen des gelähmten Überträgers mit Natronlauge erzielt, das hierbei erhaltene Destillat ist, wie schon oben erwähnt, alkalisch und ammoniakhaltig (Tabelle 2, e).

[1]) Nickel und Filtrat sind frei von HCN, die in den mit Lauge erhaltenen Destillaten vorhandene Alkalität wurde auf HCN umgerechnet.

Mehrtägiges Stehenlassen des vergifteten Katalysators in einer Wasserstoffatmosphäre oder an der Luft hatten nur eine geringe Erholung des Nickels zur Folge (Tabelle 2, f, g).

Tabelle 2.

Zeit in Minuten	a) Normale Hydrogenisation	b) mit Cyankalium vergiftet	Regeneriert				
			c) durch oftmaliges Schütteln mit Wasserstoff	d) durch Ammoniak	e) durch Lauge	f) durch Stehenlassen in H-Atmosphäre	g) durch Stehenlassen an der Luft
5	64.8	0.5	19.2	17	24.8	10.8 [1]	6.0 [1]
10	115	1.3	38.2	27	48.8	14.3	7.0
15	—	2.3	50	43	69.8	17.1	7.7
20	—	2.9	62.1	57.2	89.8	19.8	8.5
25	—	3.6	73	70	100	21.9	9.3

Wasserstoff ccm (0°, 760 mm).

Schwefelwasserstoff.

Der Gehalt des zur Verwendung gelangenden Schwefelwasserstoffwassers wurde titrimetrisch ermittelt und nur frisch bereitete Lösungen zur Vergiftung verwendet. Den Einfluß von Schwefelwasserstoff auf die verschiedenen Katalysatoren zeigen folgende Tabellen.

I. Nickelkatalysator (0.5 g) bei 450° im Wasserstoffstrom reduziert.

Zeit in Minuten	5	10	15	20	25	30	35	40	50	60
Schwefelwasserstoff										
0.0000 g	7.2	13.9	21.3	30.7	39.4	44.9	54.4	65.2	75.3	85
0.0005 »	2.6	5.3	7.1	11.2	15.2	18.8	22.4	26	34.9	42.1
0.001 »	1.2	2.5	4.3	7.3	9.5	11.7	14.4	17.4	22.6	27.4
0.005 »	0.1	0.2	0.3	0.3	—	—	—	—	—	—

Wasserstoff ccm (0°, 760 mm).

[1]) Diese hohen Anfangswerte sind darauf zurückzuführen, daß das Nickel in der langen Zeit (4 Tage) etwas Wasserstoff an die Zimtsäure abgegeben hat und nun wieder davon beim Schütteln mit Wasserstoff aufnimmt.

II. Nickelkatalysator (0.5 g) bei 310° im Wasserstoffstrom reduziert.

Zeit in Minuten	5	10	15	20	25	30	35	40	50	60
Schwefelwasserstoff										
0.000 g	54.2	103.3	115.5	—	—	—	—	—	—	—
0.001 »	22.4	43.9	62.2	83.7	101.2	110.1	113.7	114.2	—	—
0.01 »	7.1	12.5	17.9	23.3	26.9	30.8	33.5	36.7	40.8	46.6
0.02 »	0.1	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.5	—	—	—

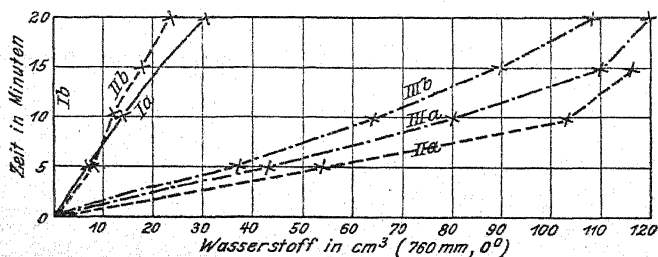
Wasserstoff ccm (0°, 760 mm).

III. Nickelkatalysator (0.5 g Ni) auf anorganischem Träger (10 % Ni) bei 450° im Wasserstoffstrom reduziert.

Zeit in Minuten	5	10	15	20	25	30
Schwefelwasserstoff						
0.000 g	43.0	80.6	110.0	120.3	121.4	—
0.010 »	37.2	64.0	90.4	108.8	—	—
0.020 »	25.5	45.6	65.4	94.1	113.6	117.5
0.100 »	0.3	0.3	0.4	0.5	0.6	0.6

Wasserstoff ccm (0°, 760 mm).

In gleicher Weise wie bei Cyankalium wird am leichtesten Katalysator I durch Schwefelwasserstoff vergiftet, eine Abnahme des Übertragungsvermögens um 75 % wird schon durch 0.001 g erzielt, die fünffache Menge vergiftet ihn völlig. Katalysator II wird durch 0.02 g getötet, mit 0.01 g zeigt er noch 15 % der ursprünglichen Wirkung. Die Menge Schwefelwasserstoff, die den Überträger II völlig lähmt, macht sich bei Katalysator III nur durch eine Herabsetzung des katalytischen Vermögens auf 60 % bemerkbar, während erst 0.1 g die Wirkung dieses Katalysators ganz ausschalten.

Der Einfluß von 0.01 g Schwefelwasserstoff auf die verschiedenen Wasserstoffüberträger wird durch folgende Figur (3) erläutert. Die mit *a* bezeichneten Kurven sind ohne, die mit *b* versehenen mit Zusatz von Schwefelwasserstoff.

Figur 3.

Die Untersuchung über die Beeinflussung des Überträgers durch Schwefelwasserstoff wurde mit Katalysator II ausgeführt, der in Wasser suspendiert und bis zur Sättigung mit Wasserstoff resp. Stickstoff geschüttelt wurde. Nach darauffolgender Zugabe von Schwefelwasserstoffwasser machte sich bei weiterer Bewegung der Ente eine Gasentwicklung bemerkbar, die vermutlich von der Reaktion zwischen Nickelmetall und Schwefelwasserstoff herrührte. Nach Stillstand der Volumenzunahme wurde Katalysator und Flüssigkeit getrennt und im Filtrat eine Schwefelbestimmung vorgenommen. Auch der Schwefelgehalt des Nickels wurde durch Zersetzen mit Chlorwasserstoffsäure und Leiten des entstehenden Gases in ammoniakalische Hydroperoxydlösung ermittelt. Die im Filtrat gefundenen Schwefelmengen waren gering, die Hauptmenge war im Nickel, zum großen Teil sicher als Sulfid[1]) enthalten. Der angewandte Schwefelwasserstoff wurde fast quantitativ[2]) wiedergefunden (Tabelle 3).

Tabelle 3.

Nickel g	Gasart	Vom Nickel aufgen. Gas ccm (0°, 760 mm)	Angew. Kontaktgift H_2S g	Gaszunahme beim Schütteln mit H_2S ccm (0°, 760 mm)	Filtrat H_2S g	Nickel H_2S g	Gefunden H_2S g
3.0	Wasserstoff	23.6	0.0314	18.1	0.0023	0.0293	0.0316
3.0	»	26.0	0 0336	16.4	0.0024	0.0283	0.0307
3.0	»	16.5	0.0336	14.8	0.0032	0.0296	0.0328
3.0	Stickstoff	0.9	0.0397	10.7	0.0025	0.0371	0.0396
3.0	»	1.9	0.0370	8.6	0.0031	0.0327	0.0358
3.0	»	1.8	0.0395	7.7	0.0034	0.0347	0.0381

Schwefelkohlenstoff.

Der Zusatz des Schwefelkohlenstoffs zu den Katalysatoren geschah in Form einer wäßrig-alkoholischen Lösung. Die lähmende Wirkung des Schwefelkohlenstoffs übertrifft die des Schwefelwasserstoffs. Die für dieses Kontaktgift erhaltenen Werte sind in folgenden Tabellen aufgezeichnet.

[1]) Während Nickelsulfid (aus Nickelacetat und H_2S) selbst bei längerem Erhitzen mit Säuren nur teilweise zersetzt wird (0.1494 g NiS gaben 0.1274 g $BaSO_4$ = 0.0175 g S) und viel zu niedere Werte (11.7 % S) liefert, wird es bei Gegenwart von Nickel völlig gelöst und gibt annähernd richtige Werte für Schwefel. 0.1446 g NiS [+ 3 g Ni] gaben 0.2887 g $BaSO_4$ = 0.03966 g S: Ber. S 35.3. Gef. S 27.4.

[2]) Es sei hier erwähnt, daß nur mit ammoniakalischer Hydroperoxydlösung der zugesetzte Schwefelwasserstoff fast quantitativ wiedergefunden wurde, während Jodlösung immer weniger ergab.

I. Nickelkatalysator (0.5 g) bei 450° im Wasserstoffstrom reduziert.

Zeit in Minuten	5	10	15	20	25	30	35	40	50	60
Schwefelkohlenstoff										
0.000 g	7.2	13.9	21.3	30.7	39.4	44.9	54.4	65.2	75.3	85
0.0001 »	7.4	12.5	17.9	22.8	27.7	32.2	37.2	41.6	50.6	58.2
0.0005 »	1.8	3.6	5.4	7.0	8.8	11.0	13.4	16.1	21.5	26.9
0.001 »	1.7	2.2	2.6	3.6	4.1	4.6	5.0	5.5	6.4	7.3
0.003 »	0.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Wasserstoff ccm (0°, 760 mm).

II. Nickelkatalysator (0.5 g) bei 310° im Wasserstoffstrom reduziert.

Zeit in Minuten	5	10	15	20	25	30	35	40	50	60
Schwefelkohlenstoff										
0.0000 g	54.2	103.3	115.5	—	—	—	—	—	—	—
0.0010 »	29.6	66.0	101.2	119.1	—	—	—	—	—	—
0.0030 »	26.0	50.6	69.0	83.3	94.5	105.7	112.4	117.2	118.7	—
0.0060 »	8.9	14.3	19.7	26.4	31.8	38.1	43.0	47.5	57.3	66.3
0.010 »	0.6	0.7	0.8	1.0	1.1	1.3	1.4	1.6	2.0	2.4

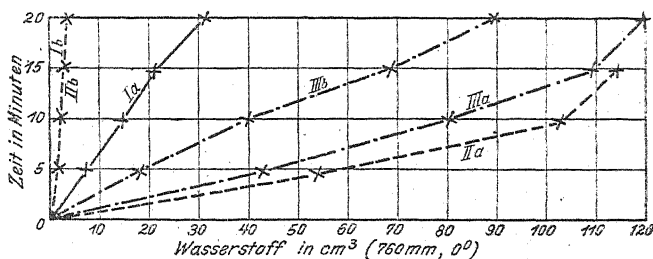
Wasserstoff ccm (0°, 760 mm).

III. Nickelkatalysator (0.5 g Ni) auf anorganischem Träger (10 %) bei 450° im Wasserstoffstrom reduziert.

Zeit in Minuten	5	10	15	20	25	30	35	40	50	60
Schwefelkohlenstoff										
0.000 g	43.0	80.6	110.0	120.3	121.4	—	—	—	—	—
0.0010 »	42.1	86.8	104.8	105.2	—	—	—	—	—	—
0.0100 »	17.9	40.3	68.9	90.4	108.3	117.3	119.1	—	—	—
0.0200 »	21.0	42.1	54.6	68.9	80.6	90.0	106.6	115.5	116.4	—
0.050 »	1.3	2.6	3.0	3.6	4.3	5.1	6.0	6.8	7.6	9.4
0.060 »	2.2	3.1	3.5	3.9	4.4	5.0	5.6	5.8	5.9	6.1

Wasserstoff ccm (0°, 760 mm).

Besonders deutlich zeigt sich in vorliegendem Falle die verschiedene Einwirkung von Kontaktgiften auf die einzelnen Überträger. Katalysator I wird schon durch 0.0005 g Schwefelkohlenstoff stark beeinflußt, er besitzt nur noch 25 % seiner vorherigen Wirksamkeit, 0.003 g töten ihn. Durch diese Menge wird die Fähigkeit des Katalysators II auf 60 % herabgesetzt und 0.01 g genügen, um ihn wirkungslos zu machen. Katalysator III zeigt nach Zusatz von 0.01 g noch 63 % seiner Leistung und 0.06 g vermögen ihn noch nicht völlig zu lähmen.

Die Beeinflussung der Überträger durch dieses Kontaktgift ist in Fig. 4 aufgezeichnet, die mit *a* bezeichneten Kurven sind ohne, die mit *b* versehenen mit Zusatz von 0.01 g Schwefelkohlenstoff.

Figur 4.

Zum Studium der Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs auf den Überträger wurde in gleicher Weise wie beim Schwefelwasserstoff verfahren. Fast die Gesamtmenge des gefundenen Schwefels war am Nickel, zum großen Teil wohl als Sulfid, im Filtrat fanden sich nur Spuren. Insgesamt wurden nur ca. 50 % des angewandten Schwefelkohlenstoffs wiedergefunden (Tabelle 4).

Tabelle 4.

Nickel g	Gasart	Kontaktgift CS_2 g	Schwefel		Gesamtmenge	
			Filtrat g	Nickel g	Schwefel g	Schwefelkohlenstoff g
3	Wasserstoff	0.0605	0.0028	0.0243	0.0271	0.0323
3	»	0.0574	0.0025	0.0247	0.0272	0.0323
3 alkalifrei	»	0.0559	—	0.0296	0.0296	0.0352
3	Stickstoff	0.0589	0.0019	0.0293	0.0312	0.0370

Auch an dieser Stelle möchte ich Frl. H. Rheinheimer, die mich mit großem Interesse bei der Ausführung dieser Arbeit unterstützt hat, meinen besten Dank aussprechen.

Die Versuche werden fortgesetzt, insbesondere soll die Entfernung von Halogen aus halogenhaltigen, organischen Verbindungen mittels Nickels und Wasserstoffs durchgeführt werden[1]).

[1]) Diese Versuche sind seit längerer Zeit im Gange und haben gezeigt, daß sich die Entfernung des Halogens aus halogenhaltigen, organischen Verbindungen durch unedle Metalle und Wasserstoff qualitativ und quantitativ glatt durchführen läßt.

195. M. Claasz: Der Sulfurylindigo und das Sulfurylisatin. (V. Abhandlung über heterocyclische Sulfone.)

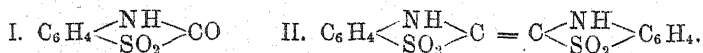
[Mitteilung aus dem Org.-chem. Laboratorium der Techn. Hochschule Danzig.]

(Eingegangen am 24. Juli 1916.)

Von seinen Isologen, dem Indoxyl, dem Oxy-thionaphthen und dem Cumaranon unterscheidet sich das Sulfurylindoxyl[1]) durch seine wesentlich abgeschwächte, aber immerhin noch deutlich wahrnehmbare Reaktivität der Methylenwasserstoffe.

Auf die zwischen den angeführten Verbindungen gegen bestimmte Agenzien bestehenden graduellen Unterschiede ist schon l. c. hingewiesen; dort ist auch das auffallende Verhalten gegen salpetrige Säure erwähnt. Salpetrige Säure gibt nämlich mit Sulfurylindoxyl kein Oxim. Als einziges, greifbares Reaktionsprodukt entstand ein Dinitril und dieses auch nur in einer Ausbeute von höchstens 20%. Der Rest bleibt in Lösung, die eine gelbe bis gelbbraune Färbung annimmt. Aus der Wasserlöslichkeit des in Lösung verbleibenden Restes wurde auf oxydative Aufspaltung des Ringes, etwa zu einer Sulfonsäure, geschlossen, wenn auch das Auftreten der Färbung andere Vorgänge vermuten ließ.

Der Verlauf der Reaktion ist nun weiter verfolgt worden, und es hat sich dabei gezeigt, daß die salpetrige Säure tatsächlich lediglich oxydierend wirkt, wenn es auch dabei zur Öffnung des Ringes nicht kommt. Die Oxydation erstreckt sich nur auf die Methylenwasserstoffe, die entweder und zwar über die Oximstufe durch Sauerstoff ersetzt oder, unter Verknüpfung zweier Moleküle fortoxydiert werden. Die Produkte der Einwirkung von salpetriger Säure auf Sulfurylindoxyl sind also Sulfurylisatin (I) und Sulfurylindigo (II).

$$\text{I. } C_6H_4 <\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{SO_2}> CO \qquad \text{II. } C_6H_4 <\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{SO_2}> C = C <\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{SO_2}> C_6H_4.$$

Die Reaktion verläuft nicht immer in ein und derselben Richtung. Je nachdem man die Bedingungen, unter denen die Einwirkung erfolgt, variiert, entstehen mono- oder dimolekulare Produkte, oft beide neben einander.

Leitet man salpetrige Säure in eine gekühlte Lösung von Sulfurylindoxyl in verdünnter Essigsäure, so gesteht die Lösung bald zu einem Brei feiner gelber Nadeln des Dinitrils (l. c.), $\left(C_6H_4 <\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{SO_2}> C\right)_3 N_2$. Erwärmt man unter weiterem Einleiten von salpetriger Säure, so geht das Dinitril unter Gasentwicklung in

[1]) M. Claasz, B. 49, 614 [1916].

Lösung, wobei die Farbe der Lösung sich vertieft. Nach dem Erkalten scheidet sich nichts mehr aus. Wird die Lösung dann in die drei- bis fünffache Menge Wasser gegossen, so entsteht eine gelbe, flockige Fällung, die nach einiger Zeit als harter, körniger, brauner Niederschlag sich absetzt. Dieser Niederschlag ist ein Gemisch von Sulfurylisatin und Sulfurylindigo. Der größte Teil des Isatins bleibt aber in Lösung, was die intensiv gelbe Farbe der Lösung anzeigt. Zur Trennung der beiden Produkte wird der abfiltrierte Niederschlag mit verdünntem Ammoniak behandelt; das Isatin geht mit dunkelbrauner Farbe in Lösung, der Indigo bleibt ungelöst zurück.

Die Isatinbildung kann dagegen ganz unterdrückt werden, wenn man in wasserfreien Lösungsmitteln, z. B. in Benzol, arbeitet. Leitet man salpetrige Säure in eine gelind erwärmte Lösung von Sulfurylindoxyl in Benzol, so scheidet sich alsbald eine braune harzartige Masse ab, die vom Benzol befreit, zerrieben und mit Ammoniak behandelt, reiner Indigo ist. Die Ausbeute beträgt annähernd 60%.

Während sich also der Indigo auf diese Weise durch Oxydation mit salpetriger Säure gut herstellen läßt, empfiehlt es sich zur Darstellung des Isatins an Stelle der salpetrigen Säure Salpetersäure als Oxydationsmittel zu verwenden. Die Ausbeute ist nach dieser Methode weit besser.

Man verfährt zunächst genau so, wie es für die Darstellung des Nitro-sulfurylindoxyls[1]) angegeben ist. Das rostfarbene Nitroprodukt wird dann aber sogleich nach der Isolierung noch feucht in fünfprozentige heiße Natronlauge gebracht. Unter stürmischer Gasentwicklung zersetzt sich die Nitroverbindung, das entstandene Isatin geht mit tief dunkelbrauner Farbe in Lösung. Nach dem Filtrieren wird das Isatin durch Säuren gefällt.

Das Sulfurylisatin ist ein braunes Pulver. Ebenso wie das Isatin löst es sich in Ammoniak, Soda und Lauge, doch ist die Farbe reingelb bzw. in konzentrierten Lösungen braun, wogegen das Isatin selbst einen mehr gelbroten Farbton aufweist. Es löst sich leicht in Alkohol und in Essigsäure. Auch von Wasser wird es in merklichen Mengen aufgenommen. Der Schmelzpunkt ist unscharf. Es schmilzt nach vorhergehendem Erweichen zwischen 150—155°, doch ist bei der tiefen Färbung die Schmelztemperatur nicht genau festzustellen.

Zur Analyse wurde mit Ammoniak umgelöst und bei 105° getrocknet.

0.1508 g Sbst.: 9.6 ccm N (18°, 763 mm).

$C_7H_5O_3NS$ (183). Ber. N 7.65. Gef. N 7.42.

---

[1]) B. 49, 620 [1916].

Zur Darstellung des Sulfurylindigos kann von anderen Oxydationsmitteln außer salpetriger Säure noch Chromsäure mit gutem Erfolg benutzt werden. Auch Chromsäure in Eisessig oxydiert Sulfurylindoxyl ziemlich glatt zu Sulfurylindigo. Dagegen spaltet Permanganat, auch wenn man in Aceton oder Eisessig arbeitet, hauptsächlich zu Sulfonsäure auf oder verbrennt vollständig. Wasserstoffsuperoxyd ist ohne jede Einwirkung.

Mit Chromsäure arbeitet man am besten in folgender Weise.

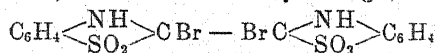
8.5 g Sulfurylindoxyl, in 20 ccm Eisessig gelöst, werden in der Siedehitze am Rückflußkühler tropfenweise mit einer Lösung von 3.4 g Chromsäure in 40—50 ccm Eisessig versetzt. Die grünbraune Lösung wird dann in 300—400 ccm Wasser gegossen und einige Tage beiseite gestellt. Der Farbton ist dann in rein grün übergegangen, und der Indigo hat sich als mikrokrystallinisches braunes Pulver abgeschieden. Abfiltriert und mit Wasser gewaschen, ist er sofort rein. In diesem Zustande wurde er analysiert. Im Rohr verbrennt der Indigo, selbst im Sauerstoffstrom, äußerst schwer.

0.1540 g Sbst.: 0.2820 g CO_2, 0.0495 g H_2O. — 0.1178 g Sbst.: 8.8 ccm N (20°, 750 mm).

$C_{14}H_{10}O_4N_2S_2$ (334). Ber. C 50.30, H 3.00, N 8.38.
Gef. » 49.94, » 3.56, » 8.44.

Der Sulfurylindigo löst sich in Alkohol und in Essigsäure leicht; in Wasser ist er unlöslich, auch von Alkalien wird er nicht aufgenommen, in der Hitze tritt jedoch Zersetzung ein. Er schmilzt zwischen 106 und 110° unter geringer Zersetzung. Zur Faser hat er keine Beziehung, er färbt weder die animalische noch die vegetabilische Faser. Hydrosulfit ist ohne Einwirkung.

α,α'-Dibrom-sulfurylindigo,

$$C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{SO_2}>CBr - BrC<\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{SO_2}>C_6H_4$$

Oxydiert man 2 Brom-sulfurylindoxyl in eben derselben Weise mit Chromsäure, so erhält man in noch besserer Ausbeute den Dibromsulfurylindigo.

25 g 2-Brom-sulfurylindoxyl werden in 50 ccm Eisessig gelöst und in einem Kölbchen am Rückflußkühler in der Siedehitze tropfenweise mit einer Lösung von 6.6—7.0 g Chromsäure in 80 g Eisessig versetzt. Der Eisessig wird dann zu drei Vierteln abdestilliert und der Rest in 500 g Wasser gegossen. Es fällt ein flockiger, ockerfarbener Niederschlag aus, der sich bei einigem Stehen noch vermehrt. Die anfangs gelbe Lösung ist dann grün geworden. Der Niederschlag

wird abfiltriert, mit verdünnter Natronlauge digeriert, wieder abfiltriert und gut ausgewaschen. Leicht bewegliches, feines, ockerfarbenes Pulver. Die Substanz erweicht beim Erhitzen bei 120° und schmilzt bei 142—143° zu einer roten Flüssigkeit. Die Ausbeute beträgt 18 g.

0.2278 g Sbst.: 12 ccm N (18°, 763 mm).

$C_{14}H_{10}O_4N_2S_2Br_2$ (494). Ber. N 5.66. Gef. N 6.10.

Hiermit und im Zusammenhang mit den Arbeiten über den Thionylindigo[1]) ist eine Reihe von Untersuchungen, deren Ziel und Zweck die Ermittlung des Einflusses der Carbonylgruppe auf die physikalischen Eigenschaften des Indigos war, zum Abschluß gelangt.

Ob dieses Ziel auch Remsen[2]), der über vergebliche Herstellungsversuche des Sulfurylindigos nach dem Vorbilde der Indigoschmelze aus Phenylglycin-*o*-sulfonsäure, $C_6H_4(NH.CH_2.COOH).SO_3H$, vor etwa 10 Jahren berichtete, vorgeschwebt hat, ist unbekannt, wenigstens ist aus der betreffenden Publikation nichts Derartiges zu entnehmen.

Es hat sich nämlich seit der durch die grundlegenden Arbeiten A. v. Baeyers erfolgten Konstitutionsermittlung des Indigos die Auffassung der farbstoffgebenden Funktion der sog. konjugierten Gruppe CO.C:C.CO trotz der damit für den Indigo unter allen anderen Farbstofftypen geschaffenen Sonderstellung, allgemeine Geltung verschafft. Diese Auffassung steht aber mit dem die Farbstoffnatur eines Körpers bedingenden Erfahrungen nicht im Einklang, und es sollte daher unter der Annahme, der Indigo sei ein inneres, betain-ähnliches Ammoniumsalz, versucht werden, die salzbildenden Carbonylgruppen durch andere, nicht chromogene Gruppen, wie SO und SO_2, zu ersetzen. Die aus diesen Untersuchungen zu ziehenden Schlüsse sollen in einer nachfolgenden Abhandlung eingehend geschildert werden.

---

[1]) M. Claasz, B. 45, 1032 [1912].
[2]) Remsen und Bradshaw, Am. 35, 340 [1906].

196. H. Staudinger: Über aliphatische Diazoverbindungen[1].

[Zusammenfassende (3.) Mitteilung aus dem Chem. Institut der Technischen Hochschule Zürich.]

(Eingegangen am 27. Juni 1916.)

Zur Darstellung.

Aliphatische Diazoverbindungen sind jetzt in größerer Zahl zugänglich geworden, nachdem gezeigt werden konnte, daß man dieselben durch Oxydation der Hydrazone von Aldehyden und Ketonen mit Quecksilberoxyd herstellen kann[2]). Diese Reaktion ist schon früher von Curtius beobachtet und in einzelnen Fällen, so zur Darstellung des Phenylbenzoyldiazomethans[3]), angewandt worden, aber einer weiteren Ausdehnung der Methode stand eine irrige Auffassung über die Konstitution der Hydrazone hindernd im Wege[4]).

Leicht zugänglich und relativ beständig sind die disubstituierten aromatischen Diazoverbindungen, die man aus den Hydrazonen aromatischer Ketone herstellen kann: z. B. das Diphenyldiazomethan und seine Substitutionsprodukte. Die Körper zeichnen sich durch gute Krystallisationsfähigkeit aus. Unbeständiger als die disubstituierten aromatischen Diazoverbindungen sind das Phenyldiazomethan, das schon auf anderem Wege hergestellt worden ist[5]), und Derivate desselben[6]). Noch weniger haltbar sind die aliphatisch substituierten Diazoderivate, das Phenylmethyldiazomethan und das Dimethyldiazomethan. Diese waren bisher nicht in reinem Zustande zu gewinnen.

Fast alle diese Diazoderivate sind schon von Curtius beobachtet worden, der sie in gleicher Weise durch Oxydation der Hydrazone darstellte, sie aber für dimolekulare Produkte, Tetrazene, ansah[7]).

Es wurde weiter versucht, die v. Pechmannsche Methode[8]) zur Darstellung von Diazoverbindungen auszudehnen. Wir stellten aus einigen Nitroso-urethan-Derivaten Isodiazotate her, um sie in Diazover-

---

[1]) Frühere Mitteilungen über aliphatische Diazoverbindungen vergl. B. **44**, 2197 [1911]; **45**, 501 [1912].

[2]) Staudinger und Kupfer, B. **44**, 2197 [1911].

[3]) Curtius und Thun, J. pr. [2] **44**, 182.

[4]) Vergl. Forster und Zimmerli, Soc. **97**, 2156 [1910]; ferner Staudinger und Kupfer, l. c.

[5]) Hantzsch und Lehmann, B. **35**, 903 [1902].

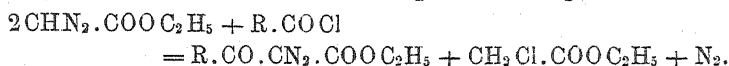
[6]) Vergl. Phenyldiazomethan-carbonester, B. **46**, 1097 [1913].

[7]) Curtius und Pflug, J. pr. [2] **44**, 537; ferner Curtius und Lublin, B. **33**, 2460 [1900].

[8]) v. Pechmann, B. **28**, 855 [1895]; Hantzsch und Lehmann, B. **35**, 901 [1902].

bindungen überzuführen. Zur Darstellung von Diphenyldiazomethan ist diese Methode nicht anwendbar, Diazoessigester läßt sich aber danach gewinnen.

Endlich wurde eine Reaktion gefunden, nach der die sogenannten Diazoanhydride Wolffs leicht zugänglich sind, nämlich durch Einwirkung von Säurehaloiden auf Diazoessigester nach folgender Gleichung:

$$2 CHN_2.COOC_2H_5 + R.COCl$$
$$= R.CO.CN_2.COOC_2H_5 + CH_2Cl.COOC_2H_5 + N_2.$$

Diese Reaktion dürfte sich voraussichtlich auf Diazoacetophenon und Diazoaceton übertragen lassen, dagegen kann sie bei anderen monosubstituierten Diazoprodukten, wie bei Phenyldiazomethan-Derivaten, nicht angewandt werden.

Zur Farbe der Diazoverbindungen.

Die neuen Diazoverbindungen sind tief gefärbt, Diphenyldiazomethan blaurot, Dimethyldiazomethan rot. Auffallend ist also, daß hier die Farbvertiefung ganz besonders intensiv auftritt, und weiter, daß schon Methylgruppen starke Farbvertiefung hervorrufen, aber nur zwei Methylgruppen, nicht eine. Ähnliches treffen wir bei den Ketenen.

CH_2N_2	gelb	$CH_2:CO$	farblos
$CH_3.CHN_2$	dunkelgelb[1])	$CH_3.CH:CO$	farblos
$(CH_3)_2CN_2$	rot	$(CH_3)_2C:CO$	gelb
$(C_6H_5)_2CN_2$	blaurot	$(C_6H_5)_2C:CO$	orange.

Die Farbe der Diazoverbindungen bedarf in mancher Hinsicht noch einer Besprechung, z. B. ist das Diphenylendiazomethan viel heller farbig als das Diphenylderivat, endlich sind auffallenderweise Diazoessigester und Diazomalonester nur relativ schwach gefärbt.

Zersetzung der Diazoverbindungen.

Was die Beständigkeit der Diazoverbindungen betrifft, so ist sie außerordentlich verschieden. Wir haben zwischen dem außerordentlich explosiven Diazomethan und dem sehr beständigen Diazomalonester eine große Reihe Zwischenstufen. Über den Einfluß der Substituenten auf die Zersetzung beim Erhitzen wird in einer besonderen Arbeit berichtet.

Die aromatischen Diazoverbindungen sind ziemlich stabil und zersetzen sich erst bei über 100° unter Verpuffen.

Bei der Zersetzung einer Reihe von Diazoverbindungen, hauptsächlich des Diphenyldiazomethans, beobachtet man ein eigentümliches

---

[1]) v. Pechmann, B. 31, 2643 [1898].

violettes Leuchten. Das legt den Gedanken nahe, ob nicht der abgespaltene Stickstoff als aktiver Stickstoff in Freiheit gesetzt wird; durch die chemischen Reaktionen, durch die Strutt seinen aktiven Stickstoff charakterisierte, konnte derselbe aber nicht nachgewiesen werden.

Infolge der leichten Zersetzung sind die aromatischen Diazoverbindungen ein geeignetes Material zur Entscheidung der Frage nach der Existenzfähigkeit von Methylenderivaten. Nach den bisherigen Versuchen ist z. B. das Diphenylmethylen nie erhalten worden; dieselben können aber nicht unbedingt als beweisend für die Nichtexistenz dieses Körpers angesehen werden.

Man kann auch weiter nicht aus der Unbeständigkeit des Triphenylmethyls folgern, das Diphenylmethylen sei nicht existenzfähig. Man braucht sich nur an die auffallende Erscheinung zu erinnern, daß das Kohlenoxyd, ein Methylenderivat, beständig ist, die entsprechenden Methylderivate, z. B. das Phenyl[illegible]hlenoxyd[1], das freie Carboxäthyl[2]), also Verbindungen mit 3-[illegible]ertigem [illegible]ohlenstoff, aber nicht erhalten werden können.

Methanderivat,	$O_2{>}C$	beständig	$(C_6H_5)_4C$	[illegible]ständig
Methylderivat,	$C_6H_5(O{=})C-$	nicht existenzfähig	[illegible] $(C_6H_5)_3C-$	[illegible]n, [illegible]ate de[illegible] [illegible]tuierte [illegible]dig [illegible]yldiazo
	$C_2H_5O(O{=})C-$			
Methylenderivat,	$O:C<$	beständig	$(C_6H_5)_2C<$	ev. beständig?

Das Diphenylmethylen könnte also sehr wohl beständiger als das Triphenylmethyl sein, und das Diphenyldiazomethan sollte ein geeignetes Ausgangsmaterial zu seiner Herstellung abgeben, da dieses Diazoprodukt schon bei 100° sehr leicht unter Stickstoffabgabe zerfällt, so daß man Diphenylmethylen erhalten müßte, wenn es einigermaßen existenzfähig wäre. Dies ist aber nicht der Fall, und aus allen im Folgenden beschriebenen Versuchen ist zu schließen, daß das Diphenylmethylen überaus unbeständig ist, weit unbeständiger als das Triphenylmethyl. Das Gleiche gilt auch für substituierte Diphenylmethylen-Derivate, zu deren Herstellung eine ganze Reihe von Versuchen unternommen worden ist.

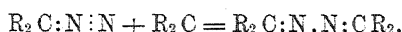
---

[1]) Benzoyljodid + Hg reagieren erst bei langem Schütteln. Das Phenylkohlenoxyd wurde nicht erhalten, merkwürdigerweise auch kein Benzil. Es bilden sich vielmehr amorphe Produkte.

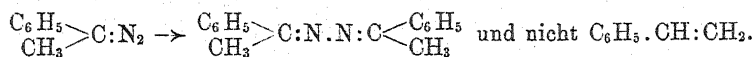
[2]) Chlorkohlensäureester konnte mit Zink nicht zur Reaktion gebracht werden.

Infolge der Unbeständigkeit der Methylenderivate erhält man bei der Zersetzung der aliphatischen Diazokörper andere Produkte; und zwar kann, wie schon in der vorigen Arbeit ausgeführt wurde[1]), die Reaktion im wesentlichen in 3 Richtungen verlaufen:

1. Es kommt zur Ketazinbildung durch Anlagerung des Diphenylmethylens an unverändertes Diazoprodukt. Derart zersetzt sich das Diphenyldiazomethan und seine Substitutionsprodukte, ebenso das Phenylmethyldiazomethan, das Phenyl- und das Dimethyldiazomethan. Die Leichtigkeit, mit welcher diese Reaktion verläuft, ist hauptsächlich nach der Angeli-Thieleschen Formulierung der Diazokörper verständlich:

$$R_2C:N:N + R_2C = R_2C:N.N:CR_2.$$

2. Es tritt Polymerisation zu Äthylenderivaten ein, z. B. bei der Zersetzung des Diphenylendiazomethans[2]), ferner bei der des Diazoisatins und des Diazoessigesters; auch das Diphenyldiazomethan kann bei seiner Zersetzung in Tetraphenyläthylen übergehen und nicht in Ketazin, wenn Stoffe zugegen sind, die auf die Zersetzung des Diazokörpers beschleunigend wirken.

3. Das Methylenderivat verändert sich in monomolekularer Reaktion: Zersetzung des Diphenyl-bis-diazoäthans[3]), des Diazocamphans[4]); bei den neuen Diazoverbindungen wurde eine derartige Umlagerung noch nicht beobachtet, z. B. aus dem Phenylmethyldiazomethan bildet sich nur Ketazin und nicht, wie man erwarten könnte, Styrol:

$$\frac{C_6H_5}{CH_3}\!>\!C:N_2 \rightarrow \frac{C_6H_5}{CH_3}\!>\!C:N.N:C\!<\!\frac{C_6H_5}{CH_3} \text{ und nicht } C_6H_5.CH:CH_2.$$

Wichtig ist besonders die von Schroeter beobachtete Umbildung des Phenylbenzoyldiazomethans in Diphenylketen[5]). Diese Reaktion ließ sich auf die Diazoanhydride Wolffs übertragen und führte so zu einer Reihe neuer Ketene.

Wenn auch bei der Zersetzung der Diazoderivate Methylenverbindungen nie in freiem Zustand auftreten, so wurden doch einige Reaktionen beobachtet, die man als Additionsreaktionen dieser intermediären Methylenverbindungen auffassen kann: Bei Einwirkung von Sauerstoff auf Diazokörper wurden in einigen Fällen Ketone erhalten;

---

[1]) Staudinger und Kupfer, B. 44, 2197 [1911] (vergl. Wieland, Die Hydrazine, Verlag von F. Encke, S. 90).

[2]) Staudinger und Kupfer, l. c.

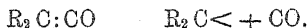
[3]) Curtius und Thun, J. pr. [2] 44, 186; Curtius und Kastner, J. pr. [2] 83, 217 [1911].

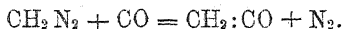
[4]) Angeli, B. 26, 1718 [1893].

[5]) Schroeter, B. 42, 2345 [1909].

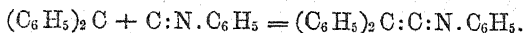
so aus dem Diphenyldiazomethan das Benzophenon, und diese Reaktion ist vielleicht eine Autoxydationsreaktion der Methylenverbindung. Die Frage konnte nicht sicher entschieden werden.

Mit Kohlenoxyd sollten die Methylenderivate allgemein unter Ketenbildung reagieren; denn bei höherer Temperatur zerfallen die Ketene in Methylenderivate und Kohlenoxyd[1]):

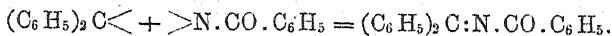
$$R_2C:CO \qquad R_2C< + CO.$$

Bei dem Zersetzungsprodukt des Diazomethans, dem Methylen, ließ sich die Reaktion in geringem Umfang realisieren und führte zu dem Keten[2]):

$$CH_2N_2 + CO = CH_2:CO + N_2.$$

Die neuen Diazoderivate dagegen, wie z. B. das Diphenyldiazomethan, das Ditolyldiazomethan, auch das Phenylbenzoyldiazomethan, konnten bei ihrer Zersetzung mit Kohlenoxyd nicht in Reaktion gebracht werden. Die Ketenbildung war nicht zu beobachten, auch nicht, als Kohlenoxyd unter hohem Druck (150 Atm.)[3]) in Anwendung kam, oder als die Diazokörper bei Gegenwart von Nickelcarbonyl zersetzt wurden; beides Versuche, bei denen die hohe Konzentration des Kohlenoxyds die Ketenbildung begünstigen sollte[4]).

Auch das Phenylisonitril, dessen Methylenkohlenstoff viel reaktionsfähiger ist, ließ sich ebenfalls an Diphenylmethylen nicht anlagern; als das Diphenyldiazomethan bei Gegenwart von Isonitril zersetzt wurde, ließ sich das erwartete »Imen« nicht erhalten.

$$(C_6H_5)_2C + C:N.C_6H_5 = (C_6H_5)_2C:C:N.C_6H_5.$$

Weiter wurden aromatische Diazoderivate — das Diphenyl-, das Ditolyldiazomethan, ferner das Phenylbenzoyldiazomethan bei Gegenwart von Säureaziden zersetzt[5]) (von Benzoylazid und dem beständigeren *m*- und *p*-Nitro-benzoylazid) in der Erwartung, daß die Methylenderivate bei ihrer Bildung wenigstens teilweise mit den einwertigen Stickstoffresten in Reaktion treten würden; aber auch hier hatten wir keinen Erfolg, z. B.:

$$(C_6H_5)_2C< + >N.CO.C_6H_5 = (C_6H_5)_2C:N.CO.C_6H_5.$$

---

[1]) Staudinger und Endle, B. **46**, 1437 [1913].

[2]) Staudinger und Kupfer, B. **45**, 504 [1912].

[3]) Der Direktion der Badischen Anilin- und Sodafabrik bin ich für die liebenswürdige Überlassung einer Kohlenoxydbombe zu großem Dank verpflichtet.

[4]) Ketene reagieren unter diesen Bedingungen weder mit CO, noch mit Nickelcarbonyl.

[5]) Nach Versuchen von Hrn. Dipl.-Ing. J. Goldstein, Karlsruhe, Diplomarbeit 1912.

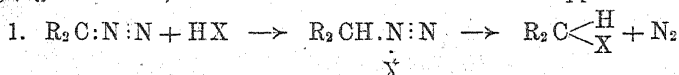
Es entstand vielmehr in allen Fällen das Zersetzungsprodukt des Diazokörpers neben Isocyanaten, den Umwandlungsprodukten der Azide.

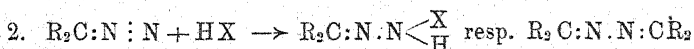
Aus diesen Versuchen erhellt die überaus geringe Beständigkeit der Methylenderivate. Bei dem beständigeren Triphenylmethyl und Diphenylstickstoff wurden von Schlenk[1]) und Wieland[2]) eine Reihe analoger Reaktionen, die im Zusammenlagern ungesättigter einwertiger Reste bestanden, durchgeführt[3]). Das ist beim Triphenylmethyl möglich, weil sein Polymeres, das Hexaphenyläthan, sich leicht entpolymerisiert, während es beim Tetraphenyläthylen nicht der Fall ist.

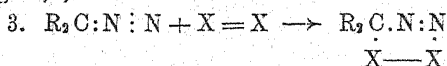
Sonstige Reaktionen der Diazoverbindungen.

Die verschiedenen Diazoverbindungen zeigen eine große Mannigfaltigkeit in der Reaktionsweise, es braucht da nur auf den Unterschied zwischen dem gegen Säuren außerordentlich empfindlichen Diazomethan und dem säurebeständigen Diazomalonester hingewiesen zu werden. Diese Abhängigkeit der Reaktionsfähigkeit der Diazogruppe von den Substituenten wird in einer besonderen Arbeit behandelt.

Alle die mannigfaltigen Reaktionen der Diazoverbindungen lassen sich durch die von Thiele und Angeli vorgeschlagene Formulierung[4]) gut erklären, und zwar lassen sie sich in 3 Gruppen einteilen:

1. $R_2C:\dot{N}:N + HX \rightarrow R_2CH.\underset{X}{\dot{N}}:N \rightarrow R_2C<^{H}_{X} + N_2$

(z. B. Einwirkung von Halogenen, Säuren, Wasser usw.). Aliphatische Diazoniumsalze, die man mit Säuren als Zwischenprodukte erhalten sollte, waren auch beim Arbeiten bei tiefer Temperatur (—80°) bisher in keinem Fall zu erhalten.

2. $R_2C:N\,\dot{:}\,N + HX \rightarrow R_2C:N.N<^{X}_{H}$ resp. $R_2C:N.N:CR_2$

(Ketazinbildung, Reduktion, Einwirkung von Grignardschem Reagens)[5]).

3. $R_2C:N\,\dot{:}\,N + X{=}X \rightarrow R_2\underset{X}{C}.\underset{X}{\dot{N}}:N$ (X—X)

(Anlagerung an ungesättigte Verbindungen.)

---

[1]) Vergl. die Einwirkung von NO, NO_2 auf Triphenylmethyl, B. **44**, 1172 [1911].

[2]) Triphenylmethyl und Diphenylstickstoff, A. **381**, 200 [1911].

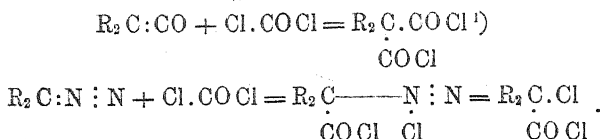
[3]) Über die Einwirkung von SO_2 auf Diazoverbindungen wird später berichtet. Vergl. die Reaktion von Stickstoffdioxyd und Diazoverbindungen, Wieland und Reisenegger, A. **401**, 244 [1913].

[4]) Vergl. Thiele, B. **44**, 2522, 3336 [1911]; Angeli, G. **24**, II, 46 [1894]; ferner C. **1908**, I, 739.

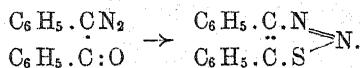
[5]) Vergl. Forster, Soc. **103**, 861; Zerner, M. **34**, 1609.

Die Reaktionen nach Schema 1 sind nach Thiele mit den Ketenreaktionen zu vergleichen. Solche Parallelen wurden noch weiter gefunden, z. B. bei Einwirkung von Phosgen und anderen Säurehaloiden auf Diazoverbindungen:

$$R_2C{:}CO + Cl.COCl = R_2\underset{COCl}{C}.COCl\ ^{1)}$$

$$R_2C{:}N\vdots N + Cl.COCl = R_2\underset{COCl}{C}\text{——}\underset{Cl}{N}\vdots N = R_2\underset{COCl}{C}.Cl\ .$$

Hauptsächlich die Ausdehnung dieser Reaktion auf Diazoessigester führte, wie in einer folgenden Arbeit beschrieben wird, zu Resultaten, die die Thielesche Diazoformel zu bestätigen schienen.

Die Frage nach der Konstitution der Diazoverbindungen wird kompliziert durch die Diazoanhydride Wolffs. Diese weichen in einigen Reaktionen erheblich von denen der aliphatischen Diazokörper ab, ohne daß, wie neuerdings mehrfach, so von Dimroth und Schroeter, hervorgehoben wurde, eine andersartige Formulierung dadurch bewiesen wäre[2]. Und in der Tat bestehen keine grundlegenden Unterschiede. Charakteristisch für die Diazoanhydride war vor allem ihr Verhalten gegen Schwefelwasserstoff, womit sie unter Bildung von Thiodiazolderivaten reagieren[3], während Diazoverbindungen durch Schwefelwasserstoff reduziert werden[4]. Aber dieser Unterschied fällt weg, da Phenylbenzoyldiazomethan ein typischer aliphatischer Diazokörper mit Schwefelwasserstoff ebenfalls unter Bildung eines Thiodiazolderivats reagieren kann:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CN_2 \\ C_6H_5.C{:}O \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} C_6H_5.C.N \\ C_6H_5.C.S \end{array}\!\!>\!N.$$

Die große Beständigkeit und die geringe Farbe der Diazoanhydride darf weiter auch nicht dazu führen, diese Verbindungen abzutrennen und anders zu formulieren, da auch bei eigentlichen Diazokörpern große Unterschiede in Farbe und Reaktionsfähigkeit bestehen, worauf Dimroth[2] ausdrücklich hinweist. Wenn man die jetzt zahlreich bekannten Diazoverbindungen vergleicht, so kommt man nach den Resultaten der folgenden Arbeit zum Ergebnis, daß die nicht carbonylsubstituierten Diazoverbindungen zum großen Teil tieffarbig sind und sehr reaktionsfähige Körper darstellen. Beispiel: Dimethyl- und Diphenyldiazomethan, die monocarbonylsubstituierten

---

1) Vergl. B. 47, 40 [1914].

2) Dimroth, A. 373, 336 [1909]; Schroeter, B. 42, 2347 [1909].

3) Wolff, A. 325, 129; 333, 1.

4) Wolff, A. 394, 23 [1910]; Dimroth, A. 373, 338; vergl. ferner Sebald Müller, Dissert., München 1912.

Diazoverbindungen (wie Diazoessigester, Diazoacetophenon)[1]), sind heller farbig, größtenteils nur gelb gefärbt und gegen Säuren und Säurechloride usw. viel weniger reaktionsfähig. Die dicarbonylsubstituierten Diazoverbindungen, Diazomalonester und die Diazoanhydride sind nur sehr schwach (gelb oder schwachgelb) gefärbt und gegen Säuren und Säurechloride[2]) außerordentlich beständig.

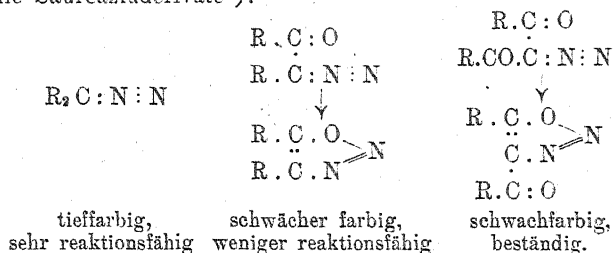
Zur Formulierung der Diazoverbindungen.

Um den Einfluß des Carbonyls auf die Diazogruppe verständlich zu machen, könnte man in Erweiterung der Thiele-Angelischen Formel annehmen, daß bei den carbonylsubstituierten Diazoverbindungen eine Furodiazolringbildung erfolgt. Eine solche Formel ist für Diazoessigester schon früher diskutiert worden[3]), eine analoge auch für die Säureazidderivate[4]):

$$R_2C:N:N$$

R.C:O
R.C:N:N
↓
R.C.O
R.C.N ⩾ N

R.C:O
R.CO.C:N:N
↓
R.C.O
C.N ⩾ N
R.C:O

tieffarbig, sehr reaktionsfähig	schwächer farbig, weniger reaktionsfähig	schwachfarbig, beständig.

Die größere Beständigkeit der Diazoanhydride gegenüber den einfachen Furoldiazolderivaten kann durch Auftreten der konjugierten Doppelbindung infolge des zweiten Carbonyls erklärt werden, die das Ringsystem stabiler macht. Diese Annahme, die anfangs viele Eigenschaften der Diazoverbindungen zu erklären schien, mußte fallen gelassen werden[5]); denn wenn sie richtig wäre, müßten isomere Diazoanhydride von folgender Zusammensetzung zu erhalten sein:

R_1.C.O / R_2.CO.C.N ⩾ N R_2.C.O / R_1.CO.C.N ⩾ N.

Derartige Isomere konnten aber bisher nie mit Sicherheit nachgewiesen werden.

Die Diazoanhydride sind danach nichts anderes als disubstituierte β-Dicarbonylverbindungen, und dem entspricht auch ihr Verhalten

[1]) Hierher gehören das gelbe Diazoaceton, der gelbe Diazocampher und das orangefarbige Phenylbenzoyldiazomethan, das rote Diazoisatin (Curtius und Lang, J. pr. [2] 44, 552).

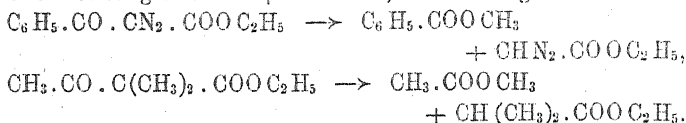
[2]) Ferner gegen alle Reagenzien, die unter primärer Ringaufspaltung mit der Diazogruppe reagieren, so gegen ungesättigte Verbindungen.

[3]) Beilstein, Handbuch der organ. Chemie 1893, 1492; Curtius, J. pr. [2] 39, 114 [1881]. [4]) Freund und Schwartz, B. 29, 2492 [1896].

[5]) Vergl. Referat in Nr. 3 der Schweizer Chemikerzeitung, 1914.

z. B. bei der Spaltung mit Natriumäthylat, wodurch sie wie disubstituierte Acetessigester oder β-Diketone[1]) leicht zerlegt werden:

$$C_6H_5.CO.CN_2.COOC_2H_5 \longrightarrow C_6H_5.COOCH_3 + CHN_2.COOC_2H_5,$$

$$CH_3.CO.C(CH_3)_2.COOC_2H_5 \longrightarrow CH_3.COOCH_3 + CH(CH_3)_2.COOC_2H_5.$$

Wenn auch nachgewiesen ist, daß alle Diazoverbindungen, einschließlich der »Diazoanhydride«, gleich konstituiert sind, so bleibt dann noch die Frage bestehen, ob die Thiele-Angelische oder die Curtiussche Formulierung richtig ist. Gegen die erstere könnte man geltend machen, daß dann die dicarbonylsubstituierten nicht so auffallend beständig gegen Säuren sein dürften.

Weiter bewirkt die Carbonylgruppe allgemein eine Vertiefung der Farbe, wenn sie in Nachbarstellung zur ungesättigten Gruppe steht, und es wird eine so konstituierte Verbindung reaktionsfähiger[2]). Das ist bei Aldehyden, Ketonen, Schiffschen Basen, Hydrazonen beobachtet worden. Nach der Thieleschen Diazoformel sollten also monocarbonylsubstituierte, hauptsächlich aber dicarbonylsubstituierte Diazoverbindungen stärker farbig und reaktionsfähiger sein als die nicht-substituierten, während das Umgekehrte der Fall ist.

Ketone	Phenylhydrazone	Diazoverbindungen
[3]) $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}>C:O$ farblos	$\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}>C:N.N<\genfrac{}{}{0pt}{}{H}{C_6H_5}$ schwach gelb	$\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}>CN_2$ rot
$\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3.CO}{CH_3}>C:O$ gelb	$\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3.CO}{CH_3}>C:N.N<\genfrac{}{}{0pt}{}{H}{C_6H_5}$ gelb	$\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3.CO}{CH_3}>CN_2$ orange
↓ $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3.CO}{CH_3.CO}>C:O$ orangerot	↓ $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3.CO}{CH_3.CO}>C:N.N<\genfrac{}{}{0pt}{}{H}{C_6H_5}$ gelb	$\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3.CO}{CH_3.CO}>CN_2$ gelb
$\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5}{C_6H_5}>C:O$ farblos	$\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5}{C_6H_5}>C:N.N<\genfrac{}{}{0pt}{}{H}{C_6H_5}$ fast farblos	$\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5}{C_6H_5}>CN_2$ tief blaurot
$\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5.CO}{C_6H_5}>C:O$ gelb	$\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5.CO}{C_6H_5}>C:N.N<\genfrac{}{}{0pt}{}{H}{C_6H_5}$ gelb	$\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5.CO}{C_6H_5}>CN_2$ orange
↓ $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5.CO}{C_6H_5.CO}>C:O$ goldgelb	↓ $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5.CO}{C_6H_5.CO}>C:N.N<\genfrac{}{}{0pt}{}{H}{C_6H_5}$ gelb-rot	$\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5.CO}{C_6H_5.CO}>CN_2$ hellgelb
$\genfrac{}{}{0pt}{}{C_2H_5OCO}{H}>C:O$ farblos	$\genfrac{}{}{0pt}{}{C_2H_5OCO}{H}>C:N.N<\genfrac{}{}{0pt}{}{H}{C_6H_5}$ [4]) fast farblos	$\genfrac{}{}{0pt}{}{C_2H_5OCO}{H}>CN_2$ citronengelb
↓ $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_2H_5OCO}{C_2H_5OCO}>C:O$ hell grüngelb	↓ $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_2H_5OCO}{C_2H_5OCO}>C:N.N<\genfrac{}{}{0pt}{}{H}{C_6H_5}$ gelb	$\genfrac{}{}{0pt}{}{C_2H_5OCO}{C_2H_5OCO}>CN_2$ blaßgelb

[1]) Vergl. Dieckmann, B. 33, 2670 [1900]; 41, 1260 [1908].

[2]) Staudinger und Con, A. 384, 55.

[3]) In der Richtung der Pfeile Zunahme der Reaktionsfähigkeit und Farbvertiefung.

[4]) Säure hellgelb.

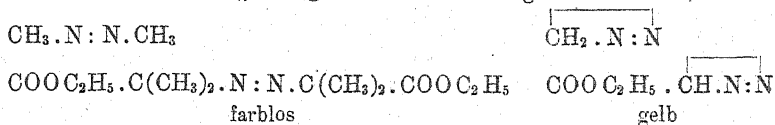
Allerdings beeinflußt die Carboxäthylgruppe auch die Ketengruppe anders wie erwartet; der Ketendicarbonester, über den später ausführlich berichtet wird[1]), das Analogon des Diazomalonesters, ist auffallenderweise farblos, und weicht in einer Reihe von Reaktionen vom Verhalten der übrigen Ketene ab, und dies könnte gerade für die Thielesche Formel sprechen[2]).

Nehmen wir dagegen die alte Curtiussche Formel für die Diazoverbindungen an, so wird die Wirkung der Carbonylgruppe auf die Diazogruppe sowohl in Bezug auf Farbe wie auf Reaktionsfähigkeit durch Folgendes verständlich:

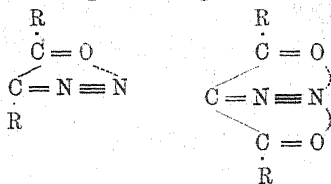
Die Diazoverbindungen sind Azomethylenderivate. Auf die Azogruppe wirkt, wie auf andere chromophore Gruppen, das Carbonyl nur in α-Stellung farbvertiefend, nicht aber in β-Stellung. Vom farblosen Azomethan leitet sich der farbige Azodicarbonester und Azodibenzoyl ab, dagegen sind die Azoisobuttersäureester fast farblos, worauf Thiele ausdrücklich aufmerksam macht[3]). Im Diazoessigester und Diazomalonester steht nach der Curtiusschen Formulierung das Carbonyl zur Azogruppe in β-Stellung, und die Verbindungen haben also annähernd dieselbe Farbe wie das Diazomethan, das zum Unterschied vom Azomethan infolge Ringschluß schon farbig ist:

$CH_3.N:N.CH_3$ — $CH_2.N:N$ (Ring)

$COOC_2H_5.C(CH_3)_2.N:N.C(CH_3)_2.COOC_2H_5$ farblos — $COOC_2H_5.CH.N:N$ (Ring) gelb

---

[1]) Vergl. Hirzel, Dissert., Zürich 1916.

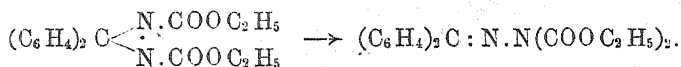
[2]) Um den Einfluß des Carbonyls auf die Diazogruppe zu erklären, könnte man nebenvalenzartige Bindungen wie folgt annehmen:

$$\begin{array}{c} R \\ \dot{C}=O \\ C=N\equiv N \\ R \end{array} \qquad \begin{array}{c} R \\ \dot{C}=O \\ C=N\equiv N \\ C=O \\ \dot{R} \end{array}$$

Damit stimmen aber die Resultate einer folgenden Arbeit nicht überein, worin nachgewiesen wird, daß die dicarbonylsubstituierten Diazoverbindungen gegen Säuren zwar recht beständig sind, aber beim Erhitzen zum Teil sehr leicht ihren Stickstoff abspalten, so daß sich hier die festere Bindung der Stickstoffatome nicht bemerkbar macht. Weiter ist nicht zu verstehen, daß die relativ gesättigte Carboxäthylgruppe die Diazogruppe viel stärker stabilisiert als eine Benzoyl- oder Acetylgruppe, deren ungesättigtes Carbonyl die Diazogruppe stärker binden sollte.

[3]) A. 290, 36.

Die Azidderivate sind, wie in diesem Zusammenhang erwähnt werden soll, anorganisch substituierte Azoverbindungen. Anorganische Substituenten, die an die chromophore Gruppe gebunden sind, erhöhen die Farbe, hauptsächlich, wenn sich beide Gruppen im Ring befinden [1]) (z. B. Thiodiazol). Gleichzeitig wird die Reaktionsfähigkeit der Gruppe sehr verringert [2]); so haben die schwach gefärbten Diazoamidoverbindungen, ferner die Diazoäther, eine relativ reaktionsträge Azogruppe [3]). Danach ist es verständlich, daß die Azidderivate farblos sind, ferner, daß sie reaktionsträger sind als die entsprechenden aliphatischen Diazoverbindungen [4]).

Die Reaktionen der Diazokörper scheinen aber schwer mit der Curtiusschen Formel vereinbar! Es wurde die Beobachtung gemacht, daß sich eine Hydraziverbindung sehr leicht in ein Hydrazon umlagert, daß also ein analoger 3-Ring sehr leicht aufgespalten wird:

$$(C_6H_4)_2C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup N.COOC_2H_5}{\diagdown N.COOC_2H_5} \longrightarrow (C_6H_4)_2C:N.N(COOC_2H_5)_2.$$

Die Reaktion der Diazoverbindungen könnte danach mit der Curtiusschen Formel erklärt werden, wenn man, wie früher, eine Aufspaltung des Ringes annimmt.

Die starken Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit der Diazoverbindungen gegen Säuren, Säurechloride, Halogen und weiter gegenüber ungesättigten Verbindungen müssen danach auf einer verschiedenen Tendenz der Ringaufspaltung beruhen, und die Carbonylgruppe, speziell die Carboxäthylgruppe, müßte die Festigkeit des Dreiringes außerordentlich erhöhen [5]). Für eine derartige Wirkung dieser Gruppe auf Dreiringderivate gibt es eine Reihe von Beispielen. So sind Trimethylencarbonsäuren weitaus beständiger als das Trimethylen, eine auffallende Beobachtung, auf die Buchner hinweist [6]). Ebenso scheint auch der Hydraziring nach dem wenigen bisher vorliegenden Material zu urteilen, durch Carboxäthylgruppen stabiler zu werden. Von Interesse wäre ein genauerer Vergleich von Phenylazid mit Benzoyl-

---

[1]) Vergl. Stobbe, A. 349, 353 [1906].

[2]) Staudinger und Con. l. c. S. 47.

[3]) Die Azogruppe dieser Verbindungen reagiert z. B. nicht mit Diphenylketen. Untersuchungen darüber werden später veröffentlicht.

[4]) Das Gleiche gilt für das Stickoxydul $\genfrac{}{}{0pt}{}{N{=\!=}N}{\diagdown O \diagup}$.

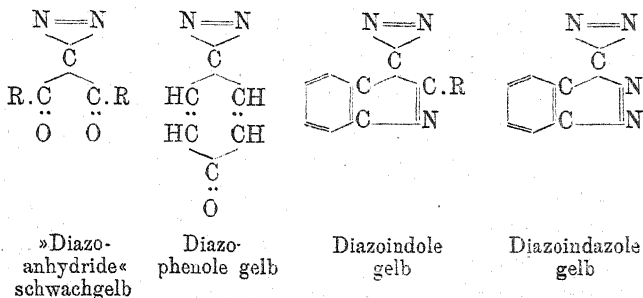
[5]) Vergl. darüber Dimroth, A. 373, 338. Wieland, Die Hydrazone, S. 102.

[6]) Buchner, A. 284, 197.

azid und Azidocarbonester, wo analoge Verhältnisse vorzuliegen scheinen [1]).

Aber nicht nur die Carbonylgruppe wirkt auf die Diazogruppe farberhöhend und verringert die Reaktionsfähigkeit gegen Säuren, sondern andere ungesättigte Gruppen wirken in derselben Weise mehr oder weniger stark. Beispiele sind: Vinyldiazomethan, worauf schon Dimroth hinweist [2]), Diazoacetonitril [3]), diazomethandisulfonsaures Kalium [4]); hierher gehören weiter die Diazophenole [5]), Diazoindole [6]), Diazoindazole [7]), alles Verbindungen, die im Vergleich zu den einfachen disubstituierten Diazomethanderivaten relativ wenig farbig und, soweit sie bisher geprüft wurden, gegen Säuren usw. auch relativ stabil sind:

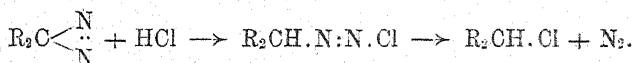
```
 N==N            N==N              N==N                 N==N
  \/              \/                \/                   \/
  C               C                 C                    C
 / \             / \         /\  C /  \ C.R       /\  C /  \ N
R.C   C.R       HC   CH      |  |       ||        |  |       ||
 :     :        :    :       \/  C ——— N          \/  C ——— N
 O     O        HC   CH
                 \  /
                  C
                  :
                  O
```

»Diazo-anhydride« schwachgelb | Diazophenole gelb | Diazoindole gelb | Diazoindazole gelb

Bei der Curtiusschen Formulierung können wir dann folgende Reaktionsmöglichkeiten bei Diazoverbindungen unterscheiden:

1. Reaktionen unter Aufspaltung des Rings.

Bei Einwirkung von Säuren, Basen, Wasser, Alkoholen, Halogen, Säurehaloiden:

$$R_2C\left\langle{N \atop N}\right. + HCl \longrightarrow R_2CH.N{:}N.Cl \longrightarrow R_2CH.Cl + N_2.$$

---

[1]) Benzoylazid zeigt nicht die Additionsreaktionen des Phenylazids.

[2]) Dimroth, A. **373**, 336; vergl. Nirdlinger und Acree, Am. **43**, 381 [1910]. Die Farbe ist allerdings hellrot.

[3]) Orangegelbe Flüssigkeit, Curtius, B. **31**, 2489 [1898].

[4]) Gelbe Krystalle, Pechmann, B. **28**, 2374 [1895].

[5]) Hantzsch und Davidson, B. **29**, 1522 [1896]; vergl. auch das Phenylimidochinondiazid, B. **35**, 888 [1902]. Zur Konstitution vergl. Wolff, A. **312**, 126; Klemenc, B. **47**, 1407 [1914].

[6]) C. **1904**, I, 1356; **1905**, II, 899; **1906**, II, 1127; vergl. ein Diazopyrrolderivat, C. **1905**, II, 900; ferner das Diazotetrazol, Thiele, A. **270**, 60.

[7]) Bamberger, B. **32**, 1773 [1899]; A. **305**, 327; zur Konstitution, Hantzsch, B. **35**, 891 [1902].

Die Zwischenprodukte dürften in der Regel nicht beständig sein, aber bei der Einwirkung von Cyankalium auf Diazoaceton[1]), ferner bei der von Sulfit auf Diazoverbindungen[2]) wurden die primären Produkte erhalten:

$$CH_3.CO.CH:N_2 + HCN \longrightarrow CH_3.CO.CH_2.N:N.CN.$$

Bei der Reduktion von Diphenyldiazomethan, Diphenylendiazomethan und Diazoessigester nach der Paalschen Methode erhält man, wie noch ausführlicher mitgeteilt werden soll, Diphenylmethan, Fluoren resp. Essigester neben Stickstoff, eine Reaktion, die durch folgende Gleichung erklärt werden kann:

$$R_2C\genfrac{}{}{0pt}{}{<N}{<N} \longrightarrow R_2CH.N:NH \longrightarrow R_2CH_2 + N_2.$$

Hierher gehört natürlich auch die Einwirkung von ungesättigten Verbindungen auf Diazokörper:

$$R_2C\genfrac{}{}{0pt}{}{<N}{<N} + X:X \longrightarrow R_2C\genfrac{}{}{0pt}{}{<N{=\!=}}{<X.X}\!\!>N.$$

Alle diese Reaktionen erfolgten übereinstimmend mit dem Gesagten am leichtesten bei den nicht carbonylsubstituierten Diazoverbindungen, schwerer bei den monocarbonylsubstituierten, am schwersten bei den dicarbonylsubstituierten. Bei letzteren ist z. B. eine Addition an ungesättigte Verbindungen bisher noch nicht beobachtet worden.

Bei der Ketazinbildung reagiert das Methylenderivat mit dem Diazoprodukt ganz analog:

$$R_2C\genfrac{}{}{0pt}{}{<N}{<N} + >CR_2 = R_2C:N.N:CR_2.$$

Daher beobachtet man die Ketazinbildung nur bei solchen Diazoverbindungen, deren Ring leicht aufgespalten wird, nicht aber bei carbonyl- und dicarbonylsubstituierten Diazoverbindungen.

2. In einigen Fällen wird auch die Addition an der Azogruppe erfolgen, hauptsächlich dann, wenn die Tendenz zur Ringaufspaltung gering ist. Die primären Hydraziverbindungen dürften aber, nach bisherigen Erfahrungen zu schließen, sehr unbeständig sein und in Hydrazone sich umlagern. So wurde bei der Reduktion des Diazomalonesters nach Paal nicht Malonester erhalten, sondern Mesoxalesterhydrazon; der gegen Ringaufspaltung sehr beständige Diazomalon-

---

[1]) Wolff, A. **394**, 41; vergl. das analoge Acetophenonderivat, Wolff, A. **325**, 149.

[2]) Vergl. Wieland, l. c., S. 106; Pechmann, B. **28**, 1848, 2374 [1895].

ester lagert eben Wasserstoff an die Azogruppe an und die Hydraziverbindung lagert sich um[1]):

$$(COO\,C_2H_5)_2C\langle{N \atop N} \longrightarrow (COO\,C_2H_5)_2C\langle{NH \atop NH}$$

$$\longrightarrow (COO\,C_2H_5)_2C:N.NH_2.$$

3. Stickstoffabgabe beim Erhitzen unter primärer Bildung von Methylenderivaten, eine Reaktion, die im ersten Teil der Arbeit behandelt ist. Diese Zersetzung wird von Substituenten ganz anders beeinflußt als die Ringöffnung nach Reaktion I. Die Tendenz der Stickstoffabgabe beim Erhitzen steht nach Untersuchungen einer folgenden Arbeit nämlich mit der Stabilität der Diazoverbindungen gegen Säuren in keinem Zusammenhang. Das gegen Säuren sehr beständige Dibenzoyldiazomethan verliert seinen Stickstoff sehr leicht.

Von den neuen Diazoverbindungen sollen endlich noch die Absorptionsspektren untersucht werden und so die Hantzschschen Untersuchungen[2]), die ja auch für die Curtiussche Formel sprachen, noch weiter ausgedehnt werden. Hr. Dr. Lifschitz teilt als vorläufiges Resultat mit, daß das Diphenylendiazomethan ein dem Azobenzol ähnliches Absorptionsspektrum zeigt.

Sind durch diese Diskussion auch noch nicht alle Bedenken gegen die Curtiussche Formel weggeräumt, bleibt z. B. noch unverständlich, warum sich denn der Diazoessigester nicht in Isodiazoessigester umlagert, so kann doch durch diese neuen Resultate die Curtiussche Formel wesentlich gestützt werden, und wir werden sie in den folgenden Arbeiten anwenden, hoffen aber durch eine Reihe noch im Gang befindlicher Untersuchungen einen definitiven Entscheid über die Konstitution der Diazokörper liefern zu können.

---

197. H. Staudinger und Alice Gaule: Vergleich der Stickstoff-Abspaltung bei verschiedenen aliphatischen Diazoverbindungen[3]).

[Mitteilung aus dem Chem. Institut der Techn. Hochschule Zürich.]

(Eingegangen am 27. Juni 1916.)

Vergleicht man eine größere Zahl aliphatischer Diazoverbindungen, die sogenannten Diazoanhydride inbegriffen, in ihren Reaktionen, so fällt auf, daß sie sich in ihrer Tendenz, namentlich unter dem Einfluß von Säuren Stickstoff abzuspalten, einerseits und in ihrer Farbe

---

[1]) Nach Versuchen von Frl. A. Gaule.

[2]) A. Hantzsch und J. Lifschitz, B. 45, 3011 [1912].

[3]) Aliphatische Diazoverbindungen, 4. Mitteilung.

Die Zwischenprodukte dürften in der Regel nicht beständig sein, aber bei der Einwirkung von Cyankalium auf Diazoaceton[1]), ferner bei der von Sulfit auf Diazoverbindungen[2]) wurden die primären Produkte erhalten:

$$CH_3.CO.CH{:}N_2 + HCN \longrightarrow CH_3.CO.CH_2.N{:}N.CN.$$

Bei der Reduktion von Diphenyldiazomethan, Diphenylendiazomethan und Diazoessigester nach der Paalschen Methode erhält man, wie noch ausführlicher mitgeteilt werden soll, Diphenylmethan, Fluoren resp. Essigester neben Stickstoff, eine Reaktion, die durch folgende Gleichung erklärt werden kann:

$$R_2C{<}{N \atop N} \longrightarrow R_2CH.N{:}NH \longrightarrow R_2CH_2 + N_2.$$

Hierher gehört natürlich auch die Einwirkung von ungesättigten Verbindungen auf Diazokörper:

$$R_2C{<}{N \atop N} + X{:}X \longrightarrow R_2C{<}{N{=}{=}N \atop X.X}{>}$$

Alle diese Reaktionen erfolgten übereinstimmend mit dem Gesagten am leichtesten bei den nicht carbonylsubstituierten Diazoverbindungen, schwerer bei den monocarbonylsubstituierten, am schwersten bei den dicarbonylsubstituierten. Bei letzteren ist z. B. eine Addition an ungesättigte Verbindungen bisher noch nicht beobachtet worden.

Bei der Ketazinbildung reagiert das Methylenderivat mit dem Diazoprodukt ganz analog:

$$R_2C{<}{N \atop N} + {>}CR_2 = R_2C{:}N.N{:}CR_2.$$

Daher beobachtet man die Ketazinbildung nur bei solchen Diazoverbindungen, deren Ring leicht aufgespalten wird, nicht aber bei carbonyl- und dicarbonylsubstituierten Diazoverbindungen.

2. In einigen Fällen wird auch die Addition an der Azogruppe erfolgen, hauptsächlich dann, wenn die Tendenz zur Ringaufspaltung gering ist. Die primären Hydraziverbindungen dürften aber, nach bisherigen Erfahrungen zu schließen, sehr unbeständig sein und in Hydrazone sich umlagern. So wurde bei der Reduktion des Diazomalonesters nach Paal nicht Malonester erhalten, sondern Mesoxalesterhydrazon; der gegen Ringaufspaltung sehr beständige Diazomalon-

---

[1]) Wolff, A. 394, 41; vergl. das analoge Acetophenonderivat, Wolff, A. 325, 149.

[2]) Vergl. Wieland, l. c., S. 106; Pechmann, B. 28, 1848, 2374 [1895].

ester lagert eben Wasserstoff an die Azogruppe an und die Hydraziverbindung lagert sich um[1]):

$$(COO\,C_2H_5)_2C\langle{}^{N}_{N} \rightarrow (COO\,C_2H_5)_2C\langle{}^{NH}_{NH}$$

$$\rightarrow (COO\,C_2H_5)_2C:N.NH_2.$$

3. Stickstoffabgabe beim Erhitzen unter primärer Bildung von Methylenderivaten, eine Reaktion, die im ersten Teil der Arbeit behandelt ist. Diese Zersetzung wird von Substituenten ganz anders beeinflußt als die Ringöffnung nach Reaktion I. Die Tendenz der Stickstoffabgabe beim Erhitzen steht nach Untersuchungen einer folgenden Arbeit nämlich mit der Stabilität der Diazoverbindungen gegen Säuren in keinem Zusammenhang. Das gegen Säuren sehr beständige Dibenzoyldiazomethan verliert seinen Stickstoff sehr leicht.

Von den neuen Diazoverbindungen sollen endlich noch die Absorptionsspektren untersucht werden und so die Hantzschschen Untersuchungen[2]), die ja auch für die Curtiussche Formel sprachen, noch weiter ausgedehnt werden. Hr. Dr. Lifschitz teilt als vorläufiges Resultat mit, daß das Diphenylendiazomethan ein dem Azobenzol ähnliches Absorptionsspektrum zeigt.

Sind durch diese Diskussion auch noch nicht alle Bedenken gegen die Curtiussche Formel weggeräumt, bleibt z. B. noch unverständlich, warum sich denn der Diazoessigester nicht in Isodiazoessigester umlagert, so kann doch durch diese neuen Resultate die Curtiussche Formel wesentlich gestützt werden, und wir werden sie in den folgenden Arbeiten anwenden, hoffen aber durch eine Reihe noch im Gang befindlicher Untersuchungen einen definitiven Entscheid über die Konstitution der Diazokörper liefern zu können.

---

197. H. Staudinger und Alice Gaule: Vergleich der Stickstoff-Abspaltung bei verschiedenen aliphatischen Diazoverbindungen[3]).

[Mitteilung aus dem Chem. Institut der Techn. Hochschule Zürich.]
(Eingegangen am 27. Juni 1916.)

Vergleicht man eine größere Zahl aliphatischer Diazoverbindungen, die sogenannten Diazoanhydride inbegriffen, in ihren Reaktionen, so fällt auf, daß sie sich in ihrer Tendenz, namentlich unter dem Einfluß von Säuren Stickstoff abzuspalten, einerseits und in ihrer Farbe

---

1) Nach Versuchen von Frl. A. Gaule.

2) A. Hantzsch und J. Lifschitz, B. 45, 3011 [1912].

3) Aliphatische Diazoverbindungen, 4. Mitteilung.

andrerseits sehr stark unterscheiden. Es lag nahe, sich zu fragen, ob ein Zusammenhang zwischen diesen beiden Eigenschaften besteht und ob Substituenten beide in bestimmter regelmäßiger Weise beeinflussen. Die Geschwindigkeit, womit Stickstoff abgespalten wird, läßt sich sehr leicht messen, und es ist daher möglich, durch Vergleich zu einer Übersicht über die Körperklasse zu gelangen. Bei einer Reihe von Diazomethan-Derivaten wurde sie nun messend verfolgt, und zwar einerseits unter dem Einfluß von Säuren, andrerseits in der Wärme. Nachstehende Resultate haben indessen nicht die Bedeutung von genauen Messungen der Reaktionsgeschwindigkeiten, welche etwa denjenigen Bredigs an die Seite zu stellen wären. Sie genügen nur zur vorläufigen Orientierung.

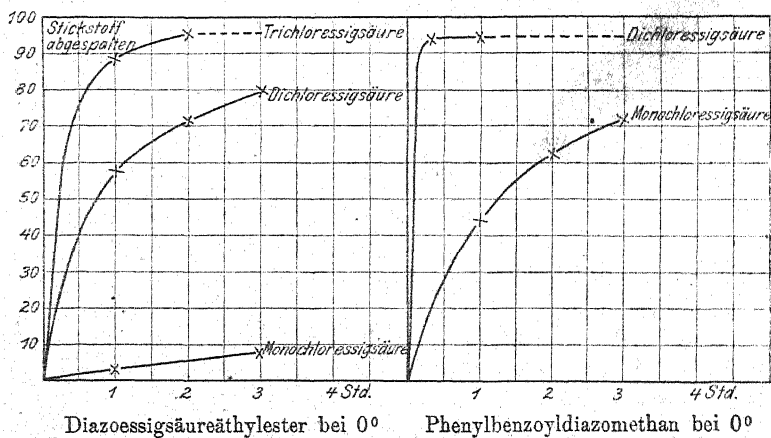
Stickstoffabspaltung mit Säuren.

Bredig[1]) stellte fest, daß die Geschwindigkeit der katalytischen Zersetzung des Diazoessigesters proportional ist der Konzentration der katalytisch wirkenden Wasserstoffionen. Es zeigte sich bei unseren Versuchen, daß auch in nicht dissoziierenden Lösungsmitteln wie Cumol und Brombenzol eine Abhängigkeit besteht zwischen der Säurestärke und der Geschwindigkeit, womit Stickstoff aus der Diazoverbindung abgespalten wird[2]). Nachfolgende Kurven machen das deutlich.

Stickstoff-Abspaltung in Cumollösung.

K für Essigsäure = 0.0018 für Dichloressigsäure = 5.14
für Chloressigsäure = 0.155 für Trichloressigsäure = 121.0

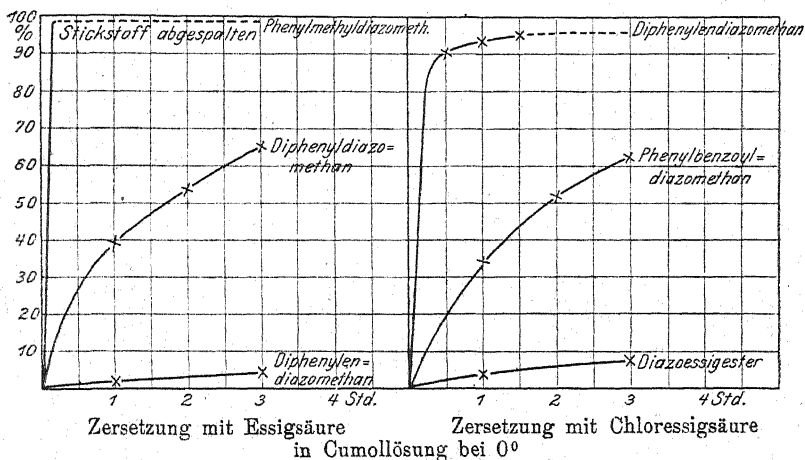
Diazoessigsäureäthylester bei 0° Phenylbenzoyldiazomethan bei 0°

---

1) Vergl. Bredig, Z. El. Ch. **1905**, 525.

2) Hier allerdings meistens unter Bildung des Esters.

Diese Abhängigkeit ermöglichte es, im Verhalten verschiedener Diazoverbindungen Säuren gegenüber Unterschiede zu finden, die sonst verborgen geblieben wären. Es wurden so zwischen der zersetzlichsten der genauer untersuchten Diazoverbindungen, dem Phenylmethyldiazomethan, und der reaktionsträgsten, dem Diazomalonester, so viele Zwischenstufen gefunden, als Körper zur Untersuchung gelangten.

Allgemein kann gesagt werden, daß Diazoverbindungen, welche kein Carbonyl der Diazogruppe benachbart enthalten, Säuren gegenüber am unbeständigsten, solche mit einer Carbonylgruppe beständiger und solche mit zwei Carbonylen am beständigsten sind. Die folgenden Kurven, welche aber, wie die früheren, nur ein ungefähres Bild geben können, zeigen das.

Zersetzung mit Essigsäure — Zersetzung mit Chloressigsäure
in Cumollösung bei 0°

Ein Sprung ist nur zwischen den »Diazoanhydriden« und den übrigen Diazoverbindungen insofern vorhanden, als diese letzteren alle mit Trichloressigsäure (in Cumollösung) bei 0° merkbar, teilweise sehr heftig Stickstoff abspalten, während »Diazoanhydride« das nicht oder doch äußerst langsam tun und erst bei 100° reagieren[1]). Indessen ist zwischen den säureunbeständigsten »Diazoanhydriden« und der säurebeständigsten Diazoverbindung, dem Diazoessigester, der Unterschied nicht größer als z. B. zwischen diesem, der mit Essigsäure bei 0° keinen Stickstoff entwickelt, und Phenylmethyldiazomethan, welches ihn unter den gleichen Bedingungen augenblicklich verliert. Wie zwischen diesen Verbindungen Diphenyl-, Diphenylen- und Phenylbenzoyldiazomethan eine allmähliche Abstufung darstellen,

[1]) Bei 100° spalten Diazoanhydride zum Teil schon ohne Säure Stickstoff ab, so daß diese Messungen nicht maßgebend sind.

so müßte bei Untersuchungen von noch mehr Diazoverbindungen und Anwendung geeigneter Säuren auch zwischen »Diazoanhydriden« und Diazoverbindungen ein Übergang gefunden werden. So zeigte sich bei einem vorläufigen Versuch, daß Diazoacetophenon gegen Monochloressigsäure beständiger ist als Diazoessigester.

Wenn hier ein Einfluß der Carbonylgruppen auf die Säurebeständigkeit gefunden wird, so genügen die bisherigen Untersuchungen doch nicht, um Acetyl, Benzoyl und Carbäthoxyl in ihrer Wirkung zu unterscheiden. In vielen Fällen scheint die Carbäthoxylgruppe Säuren gegenüber besonders beständig zu machen. Das entspricht nicht einem besonders ungesättigten Charakter des Carbonyls in dieser Gruppe, denn das Carbonyl ist in Estergruppen am gesättigtsten[1]). Die säurebeständigste Diazoverbindung ist der Diazomalonester, obschon er nicht zu den »Diazoanhydriden« gerechnet wurde, da er mit Schwefelwasserstoff kein Thiodiazol bildet.

Stickstoffabspaltung in der Wärme.

Viel verwickelter als bei der Zersetzung durch Säuren scheinen die Verhältnisse bei der Zersetzung unter dem Einfluß der Wärme. Viel mag dazu beitragen, daß der Reaktionsverlauf in den einzelnen Fällen verschieden ist. Es können Ketazine, Äthylenderivate, Pyrazolinderivate, Ketene usw. entstehen. Es zeigte sich hier ferner, daß geringe Verunreinigungen von großem Einfluß sein können, und daß man mit verschiedenen Lösungsmitteln stark unterschiedene Resultate erhält. Die angeführten Ergebnisse gestatten nur eine vorläufige Orientierung.

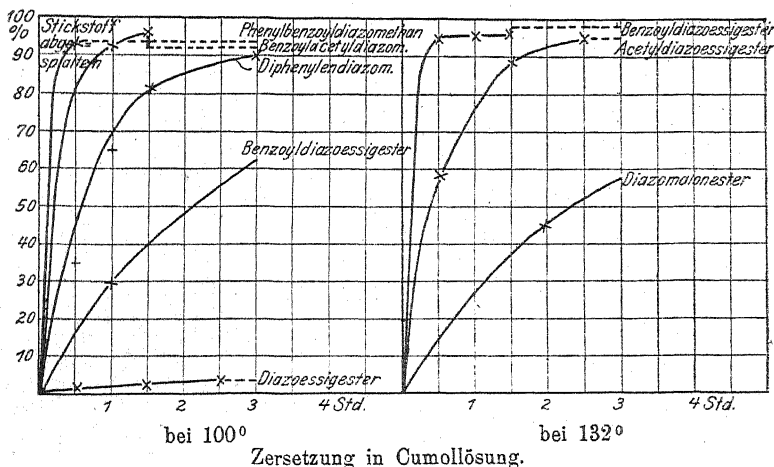
Allgemeine Regeln lassen sich nicht aufstellen. Die Methylgruppe scheint die Tendenz zur Stickstoffabgabe zu erhöhen, wie man aus der geringen Beständigkeit des Dimethyldiazomethans und des Phenylmethyldiazomethans schließen kann, welch letzteres unbeständiger ist, als das Phenyldiazomethan. Ebenso ist nach Curtius der Methyldiazoessigester unbeständiger als der Diazoessigester.

Ferner wirkt die Carbonylgruppe in Bezug auf die Tendenz zur Stickstoffabspaltung nicht immer stabilisierend. Phenylbenzoyldiazomethan zersetzt sich rascher als das Diphenylendiazomethan und ungefähr gerade so leicht als das Diphenyldiazomethan. Auch eine zweite Carbonylgruppe hat auf die Beständigkeit der Diazoverbindung beim Erhitzen nicht immer einen erhöhenden Einfluß. Dibenzoyldiazomethan zersetzt sich nach vorläufigen Untersuchungen in der Hitze rascher als Benzoyldiazomethan, Benzoyldiazoessigester rascher als Diazoessigester. Ganz besonders unbeständig ist das Dibenzoyldiazomethan, so

[1]) Vergl. dazu Staudinger und Con, A. 384, 38.

daß die Benzoylgruppe die Beständigkeit einer Diazoverbindung herabsetzt [1]). Dagegen hat die Carboxyäthylgruppe einen hervorragend stabilisierenden Einfluß, auch erhöhter Temperatur gegenüber; denn Diazoessigester, hauptsächlich aber Diazomalonester sind ganz besonders schwer beim Erhitzen zu zersetzen. Die folgenden Kurven sollen dies veranschaulichen.

bei 100° bei 132°

Zersetzung in Cumollösung.

Das durchaus verschiedene Verhalten Säuren und erhöhter Temperatur gegenüber, wird unter der Annahme der Curtiusschen Formulierung verständlich. Man hat es offenbar mit zwei ganz verschieden gearteten Vorgängen zu tun. Säuren werden sich primär unter Öffnung des Ringes anlagern, worauf Stickstoff sofort abgespalten wird; diese Ringöffnung wird durch das Carbonyl gehindert. In der Hitze dagegen tritt eine Dissoziation in Methylen und Stickstoff ein, welche in ganz anderer Weise von den Substituenten beeinflußt wird.

Farbe und Reaktionsfähigkeit.

Zieht man zum Vergleich nun weiter die Farbe heran und fragt, ob diese mit der Reaktionsfähigkeit im Zusammenhang steht, so findet man einige Beziehungen, wenn man das Verhalten gegen Säuren betrachtet. Bei den Diazoverbindungen ohne Carbonyl vertieft sich die Farbe bei Einführung von Phenyl an Stelle von Wasserstoff. Mit der Vertiefung der Farbe wächst hier die Beständigkeit gegen Säuren (Diphenyldiazomethan, Diazomethan) [2]).

---

[1]) Auch Benzoylazid zersetzt sich sehr leicht unter Stickstoffabspaltung.

[2]) Ob das rote Dimethyldiazomethan weniger säureempfindlich ist als Diazomethan, läßt sich nach den bisherigen Versuchen nicht bestimmen.

	Haltbarkeit bei ca. 16°	Zersetzung in siedend. Xylol	Zersetzung mit Säuren z. B. Essigs.	Farbe	Schmp. resp. Sdp.
$\frac{H}{H}>CN_2$	explodiert	—	äußerst heftig	tiefgelb	Sdp. −28° (760 mm)
$\frac{CH_3}{CH_3}>CN_2$	sehr schnelle Zersetzung	—	»	rot	Sdp. −30° (14 mm)
$\frac{C_6H_5}{H}>CN_2$	einige Tage haltbar	sehr lebhaft	»	rotbraun	Sdp. +81° (15 mm)
$\frac{C_6H_5}{CH_3}>CN_2$	schnelle Zersetzung	äußerst lebhaft	»	tiefrot	Schmp. ca. −10°
$\frac{C_6H_5}{C_6H_5}>CN_2$	bis 1 Woche haltbar	sehr lebhaft	»	blaustich. rot	Schmp. 29—30°
$\frac{C_6H_4}{C_6H_4}>CN_2$	Monate haltbar	lebhaft	stürmisch	tieforange	Schmp. 95°
$\frac{C_6H_5.CO}{C_6H_5}>CN_2$	bis ca. 1 Woche haltbar	sehr lebhaft	lebhaft	orange	Schmp. 79°
$\frac{C_6H_5.CO}{H}>CN_2$	haltbar	mäßig	sehr langsam	gelb	Schmp. 50°
$\frac{COOC_2H_5}{H}>CN_2$	»	langsam	»	»	Sdp. 46—47° (15 mm)
$\frac{C_6H_5.CO}{C_6H_5.CO}>CN_2$	haltbar	sehr lebhaft	beständig	hellgelb	Schmp. 114°
$\frac{CH_3.CO}{CH_3.CO}>CN_2$	»	lebhaft	»	gelb	Sdp. 57° (0.1 mm)
$\frac{CH_3.CO}{C_6H_5.CO}>CN_2$	sehr beständig	»	»	blaßgelb	Schmp. 62°
$\frac{COOC_2H_5}{C_6H_5.CO}>CN_2$	»	mäßig	»	»	Schmp. 84°
$\frac{COOC_2H_5}{CH_3.CO}>CN_2$	»	langsam	»	hellgelb	Sdp. 83° (12 mm)
$\frac{COOC_2H_5}{COOC_2H_5}>CN_2$	»	kaum zersetzt	»	blaßgelb	Sdp. 108° (11 mm)

Sobald aber eine Carbonylgruppe neben der Diazogruppe steht, wird die Farbe aufgehellt und die Reaktionsfähigkeit Säuren gegenüber nimmt ab. Das ist deutlich bei dem sehr zersetzlichen braunroten Phenyldiazomethan und dem reaktionsträgen gelben Benzoyldiazomethan. Ferner tritt es in den Reihen Diphenyldiazomethan, Phenylbenzoyldiazomethan, Dibenzoyldiazomethan und Dimethyldiazomethan, Acetylmethyldiazomethan [1]) und Diacetyldiazomethan zutage, wovon in der einleitenden Arbeit die Rede war. Hier

[1]) Diels, B. 48, 223 [1915].

besteht also ein Zusammenhang. Am stärksten unterschieden in der Reaktionsfähigkeit sind die Verbindungen Diazomethan (tiefgelb, sehr reaktionsfähig), Diazoessigester (citronengelb, mäßig reaktionsfähig) und Diazomalonester (hellgelb, äußerst reaktionsträg). Nur sind hier die Unterschiede in der Farbe auffallend gering.

Vergleicht man indessen carbonylhaltige Verbindungen verschiedener Reihen, so findet man keine Zusammenhänge. Diacetyldiazomethan, das Säuren gegenüber sehr beständig ist, ist z. B. eher tiefer gefärbt, als der gegen Säuren reaktionsfähige Diazoessigester.

Als nur sehr allgemein ausgedrückt könnte man zusammenfassen: Carbonylgruppen hellen die Farben aliphatischer Verbindungen auf und erhöhen ihre Beständigkeit Säuren gegenüber.

Zwischen Farbe und Zersetzlichkeit in der Wärme lassen sich dagegen keine Abhängigkeiten finden; spaltet doch das orangefarbige Phenylbenzoyldiazomethan seinen Stickstoff so leicht wie das tieffarbige Diphenyl- oder Ditolyldiazomethan ab.

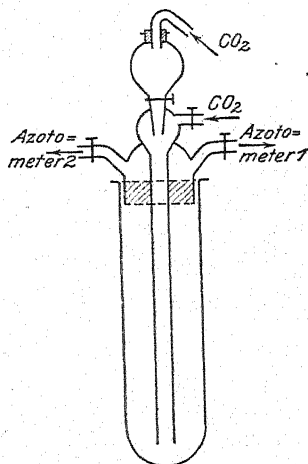
Die Tabelle auf voranstehender Seite möge zur kurzen Übersicht über das bisher Gefundene dienen.

Experimenteller Teil.

Messung der Stickstoff-Abspaltung.

Die Stickstoffabspaltung der Diazoverbindungen bei Zugabe von Säuren oder in der Wärme wurde teils nur qualitativ beobachtet, teils, um genaue Resultate zu erhalten, in folgender Weise gemessen:

Lösungen der Diazoverbindungen wurden in einem Reagensglase von etwa 30 ccm Inhalt zur Zersetzung gebracht. Durch Schliff verbunden ist diesem ein Aufsatz mit 3 Ansatzrohren und Tropftrichter, wie nebenstehende Zeichnung zeigt. Die Hähne an den Ansätzen, welche zur Verbindung mit 2 Azotometern führen, erlauben, die Stickstoffabspaltungen nach bestimmten Intervallen zu messen, indem die Azotometer ausgewechselt werden. Zur Erhaltung konstanter Temperaturen tauchte das Reagensglas in Eis oder in ein Bad von siedendem Wasser oder siedendem Chlorbenzol (132°).

Als **Lösungsmittel** kamen nur solche in Betracht, deren Dampftension bei Zimmertemperatur zu vernachlässigen ist. Anfänglich wurde mit Brombenzol gearbeitet. Es zeigte sich, daß die Lösungen nicht sehr haltbar waren, daher wurde später in Cumol gelöst. Für exakte Messungen müßte

jedoch eine größere Anzahl von Lösungsmitteln systematisch untersucht und genau festgestellt werden, ob und welche Reaktionen sie mit den Diazoverbindungen eingehen. Diazoessigester z. B. wird möglicherweise in der Wärme mit Cumol reagieren können. Die Lösungsmittel wurden sorgfältig getrocknet und vor dem Gebrauch destilliert.

Die Diazolösungen. Es wurde von der frisch destillierten bzw. frisch umkrystallisierten Diazoverbindung meist eine etwas geringere Menge genau abgewogen, als der Entwicklung von 100 ccm Stickstoff — bei Annahme totaler Abspaltung — entsprach und diese Menge in 10 ccm Lösungsmittel gelöst. Bei den folgenden Beispielen ist bei jeder Substanz angegeben, wie viel davon gelöst wurde und wie viel in der entsprechenden Menge Lösungsmittel gelöst sein sollte, damit 10 ccm Lösung genau 100 ccm Stickstoff entwickeln.

Zersetzung mit Säuren. Die Säuren wurden ebenfalls frisch destilliert, die Lösungen der Säuren waren denen der Diazolösungen etwas mehr als äquivalent.

Die Zersetzungen wurden teils bei 0°, teils bei 100° vorgenommen. 10 ccm Diazolösung befanden sich im Reagensglas. Nach Vertreiben aller Luft durch Kohlensäure wurden 10 ccm Säurelösung durch den Tropftrichter mittels Kohlensäure hereingetrieben. Bei Versuchen im Wasserbad wurde bis zum Augenblick des beginnenden Siedens damit gewartet. Die Zeit wurde vom Augenblick der Säurezugabe gerechnet.

Zersetzung in der Wärme. Bei diesen Versuchen, sowie bei den in der Wärme vorgenommenen Versuchen mit Säure wurden zwischen Reagensglas und Azotometer kleine Kühlvorlagen geschaltet, welche in Eis tauchten und zur Kondensation von mitgerissenem Cumol dienten. Bei den Versuchen in Cumol wurde zur gleichmäßigeren Stickstoffentwicklung ein kleines Platintetraeder in die Lösung gebracht, welches vor jedem Versuch ausgeglüht und nach Abkühlen hineingeworfen wurde. Die Zeit wurde vom Beginn des Siedens (Wasser, Chlorbenzol) gerechnet. Es sei auch hier nochmals darauf hingewiesen, daß die Messungen nicht exakte Messungen sein wollen, sondern zur Orientierung ausgeführt wurden.

Dimethyl-diazomethan.

(Bearbeitet von Dr. R. Endle.)

Aceton-hydrazon. Der schon von Curtius[1]) beschriebene, aber nicht rein erhaltene Körper läßt sich bequem aus Ketazin und wasserfreiem Hydrazinhydrat herstellen.

[1]) Curtius und Pflug, J. pr. [2] 44, 537.

35 g Ketazin werden mit 10 g reinem Hydrazin im Schliffkolben 10 Stunden auf 100° erwärmt und dann destilliert. Ausbeute 37 g Acetonhydrazon vom Sdp. 115—120°.

0.1846 g Sbst.: 0.3404 g CO_2, 0.1825 g H_2O. — 0.0933 g Sbst.: 34.20 ccm N (25°, 724 mm).

$C_3H_8N_2$. Ber. C 50.00, H 11.11, N 38.89.
Gef. » 50.29, » 10.98, » 38.70.

10 g Hydrazon und 30 g Xylol werden unter guter Kühlung mit 35 g gelbem Quecksilberoxyd geschüttelt. Die Oxydation verläuft sehr schnell. Die Flüssigkeit färbt sich dabei rot. Das Dimethyldiazomethan wurde dann im Vakuum abgesaugt, wobei das Xylol auf 0° gekühlt wurde und das Diazoprodukt in einer mit Äther-Kohlensäure auf —80° gekühlten Vorlage aufgefangen wurde. Es wurde so ca. 1 ccm einer roten Flüssigkeit erhalten.

Etwas günstiger waren die Ausbeuten, als der Versuch derart ausgeführt wurde, daß der Kolben während der Oxydation bei dem Schütteln ständig mit der evakuierten Vorlage in Verbindung stand, so daß das Dimethyldiazomethan sofort bei der Bildung abgesaugt wurde. Erhalten wurden in diesem Falle 2—3 ccm einer roten Flüssigkeit.

Das Dimethyldiazomethan ist eine leicht bewegliche, rote Flüssigkeit, die einen unangenehmen, betäubenden Geruch besitzt. Es läßt sich nicht unter Atmosphärendruck destillieren, dagegen im Vakuum. Der Siedepunkt wurde mit einem Eisenkonstantan-Thermoelement bestimmt und bei —31.2° (bei einem zweiten Versuch —30.8°) bei einem Vakuum von 14 mm gefunden. Eine Analyse war nicht auszuführen, denn das Dimethyldiazomethan ist sehr wenig haltbar. Bei Zimmertemperatur zersetzt es sich schon: es erwärmt sich unter Abgabe von Stickstoff, und bei reinen Präparaten kann plötzlich Verpuffung eintreten. Bei der Zersetzung in konzentrierter Lösung wurde als Zersetzungsprodukt Ketazin nachgewiesen. Lösungen des Dimethyldiazomethans in Äther oder Petroläther scheinen weniger haltbar zu sein als Diazomethanlösungen und schneller zu zerfallen, wenn auch bei reinem Dimethyldiazomethan nie eine explosionsähnliche Zersetzung beobachtet wurde, wie bei Diazomethan, das ähnlich wie Stickstoffwasserstoffsäure spontan heftig explodiert. Mit Säuren, auch mit schwacher Essigsäure, reagiert es momentan sehr heftig, ebenso mit Oxalylchlorid. Die Reaktionen wurden bisher noch nicht weiter untersucht.

Phenyl-diazomethan.

(Bearbeitet von Hrn. Dip.-Ing. Miescher.)

Nach den Angaben von Hantzsch und Lehmann[1]) konnte dieser Körper nicht rein erhalten werden, worüber an anderer Stelle

[1]) Hantzsch und Lehmann, B. 35, 903 [1902].

berichtet wird. Dagegen gewinnt man ihn rein durch Oxydation des Benzalhydrazins.

9 g Benzalhydrazin wurden in ca. 50 ccm tiefsiedendem Petroläther suspendiert und unter Kühlung und Umschütteln mit 15 g gelbem Quecksilberoxyd oxydiert. In ätherischer Lösung läßt sich das Benzaldehyd-hydrazon wie das Benzophenon-hydrazon viel weniger gut (erst bei langem Schütteln) oxydieren. Wenn alles Quecksilberoxyd in Reaktion getreten ist, wird die rotbraune Petrolätherlösung abgegossen und der Petroläther möglichst rasch in gutem Vakuum durch Absaugen entfernt, wobei man den Kolben zweckmäßig mit Eiswasser kühlt. Das zurückbleibende braunrote Öl (7 g) kann im Vakuum, besser noch im absoluten Vakuum destilliert werden. Ein Teil des Phenyldiazomethans wird zersetzt, der Kolbenrückstand besteht aus Benzalazin. Im günstigsten Falle erhält man 4—5 g Destillat aus obiger Menge Hydrazin. Das Phenyldiazomethan ist eine braunrote Flüssigkeit von unangenehmem Geruch, der an den des Acetonketazins erinnert. Es siedet bei 81° unter 15 mm, bei ca. 37—43° unter 1.5 mm.

0.1563 g Sbst.: 0.4106 g CO_2, 0.0751 g H_2O.

$C_7H_6N_2$. Ber. C 71.16, H 5.12.
Gef. » 71.64, » 5.38.

Die Stickstoffbestimmung kann nicht auf die normale Weise ausgeführt werden, da durch Kohlensäure das Phenyldiazomethan zersetzt wird und wir bei einer ganzen Reihe von Analysen deshalb bedeutend zu niedere Werte fanden. Es wurde deshalb eine abgewogene Menge Phenyldiazomethan durch Essigsäure zersetzt und der abgespaltene Stickstoff unter Durchleiten von Kohlensäure im Azotometer aufgefangen.

0.1499 g Sbst. in 2 ccm Benzol geben auf Zusatz von 2 ccm Eisessig 31.60 ccm N (21°, 723 mm).

Ber. N 23.73. Gef. N 23.28.

Das Phenyldiazomethan erstarrt bei —80° zu einer hellroten Krystallmasse, die bei ca. —29° wieder schmilzt.

Das reine Phenyldizomethan verpufft in der Regel erst beim höheren Erhitzen, doch sind Destillationen mit Vorsicht auszuführen, da es auch heftig explodieren kann. In der Kälte ist es ziemlich haltbar, nach 2-tägigem Stehen bei Zimmertemperatur war es zum Teil unzersetzt. Die Stickstoffabspaltung tritt sehr rasch in kochender Xylollösung ein, langsamer in kochendem Benzol; es scheint das Phenyldiazomethan nur wenig zersetzlicher als das Diphenyldiazomethan zu sein, es ist aber weit beständiger als das Phenylmethyldiazomethan. Genaue Messungen wurden noch nicht ausgeführt.

Bei der Zersetzung sowohl im reinen Zustande wie in Xylollösung geht es quantitativ in Benzalazin über; Stilben, das nach

Hantzsch und Lehmann das Zersetzungsprodukt sein soll, haben wir nicht beobachtet[1]).

Auch mit verdünnten Säuren, so mit verdünnter Essigsäure, reagiert das Phenyldiazomethan sehr leicht. Es bildet sich Essigsäurebenzylester, ebenso erfolgt mit Oxalylchlorid heftige Reaktion.

Die Reaktionen sollen noch weiter untersucht werden.

Wir versuchten noch eine Reihe substituierte Phenyldiazomethan-Derivate herzustellen, so z. B. das *m*- und *p*-Nitrophenyl-diazomethan[2]), konnten aber beide noch nicht in reinem Zustande erhalten. Der bekannte Phenyldiazomethan-*o*-carbonester[3]) ist im festen Zustande einige Tage haltbar; beim Erhitzen verpufft er. In kochender Xylollösung gibt er stürmisch Stickstoff ab und in Cumollösung auf 100° erhitzt wird in einigen Minuten quantitativ Stickstoff abgespalten, er ist also zersetzlicher als Diphenyldiazomethan. Leicht zersetzt sich der Körper ebenfalls mit verdünnter Essigsäure, wo in einigen Minuten in Cumollösung vollständige Stickstoffabspaltung eintritt.

Phenyl-methyl-diazomethan.

(Bearbeitet von Dr. R. Endle und Frl. Gaule.)

Acetophenon-hydrazon wurde nach der Vorschrift von Curtius und Pflug[4]) dargestellt, kann aber bequemer durch 30-stündiges Erhitzen von Ketazin mit wasserfreiem Hydrazin im Ölbade auf 125—130° erhalten werden[5]). Das Reaktionsprodukt wird nach Zusatz von etwas Petroläther in Kältemischung gekühlt; es erstarrt dabei zu großblättrigen Krystallen, die durch Umkrystallisieren aus tiefsiedendem Petroläther gereinigt werden. Schmp. 22°.

Beim Stehen im Exsiccator zersetzt sich das Hydrazon allmählich in Ketazin und Hydrazin.

Oxydation des Hydrazons. Je 5 g des Hydrazons wurden unter schwachem Erwärmen in 30 ccm tief siedendem Petroläther emulgiert, da es sich darin sehr schwer löst. Hierauf wurde mit 10 g gelbem Quecksilberoxyd versetzt und, anfänglich unter guter Kühlung, 1—2 Stunden geschüttelt. Nach dieser Zeit wird die dunkelrote Lösung etwa $^1/_4$ Stunde in Kältemischung stehen gelassen zur Ausscheidung von Ketazin, dann filtriert und der Petroläther erst im gewöhnlichen, dann im absoluten Vakuum abgesaugt, wobei am Schlusse

---

[1]) Evtl. ist Stilben sekundär aus Benzalazin bei höherer Temperatur entstanden.

[2]) Vergl. Curtius und Lublin, B. **33**, 2462 [1900].

[3]) B. **46**, 1097 [1913]; vergl. 11. Mitteilung.

[4]) J. pr. [2] **44**, 540 [1891].

[5]) Analog der Vorschrift von Curtius und Franzen, B. **35**, 3236 [1902].

mit Eis gekühlt werden muß. Phenylmethyldiazomethan wurde so als dunkelrotes Öl von eigentümlich süßlichem Geruch, das sich in organischen Lösungsmitteln, auch in Petroläther leicht löst, erhalten. Beim Abkühlen auf —80° erstarrt es zu einer roten Krystallmasse, auch aus konzentrierter Petrolätherlösung kann es durch Abkühlen auf —80° krystallisiert erhalten werden in Form von hellroten Krystallen, die bei ca. —10° zu einer dunkelroten Flüssigkeit schmelzen. Eine Analyse war nicht auszuführen, denn das Öl beginnt bei Zimmertemperatur nach wenigen Minuten schon lebhaft Stickstoff zu entwickeln, indem es sich erwärmt und entfärbt. Bei größeren Mengen kann schließlich eine Verpuffung stattfinden. In Lösung ist der Diazokörper haltbarer. Eine Petrolätherlösung war nach 8 Tagen noch nicht vollständig entfärbt. Auf alle Fälle ist das Phenylmethyldiazomethan unbeständiger als das Phenyldiazomethan, das sich bei Zimmertemperatur in reinem Zustand nur langsam zersetzt. Bei der Zersetzung sowohl von reinem Diazokörper, wie auch bei der Zersetzung in Lösung wurde nur Ketazin gefunden. Styrol, das man als Umlagerungsprodukt des Phenylmethylmethylens hätte erwarten können, wurde nicht erhalten.

Wie die Zersetzung des Diphenyldiazomethans, so wird auch die des Phenylmethyldiazomethans durch Schwefelkohlenstoff beschleunigt. In konzentrierter Schwefelkohlenstofflösung verläuft die Stickstoffabspaltung stürmisch, die Reaktionsprodukte wurden noch nicht genauer untersucht.

Gegen Säuren ist das Phenylmethyldiazomethan sehr empfindlich. Verdünnte Lösungen von Benzoesäure und Essigsäure wirken momentan unter starker Stickstoffentwicklung ein. Mit Benzoesäure wurde neben viel Ketazin Benzoe-α-phenyläthylester erhalten, ein farbloses Öl vom Sdp. 170—172°, bei 10 mm.

Die Messungen, ergaben, daß Phenylmethyldiazomethan in Cumollösung bei Zusatz von verdünnter Essigsäure den Stickstoff in einigen Minuten vollständig abspaltet.

Diphenyl-diazomethan.

Farbe: tiefblaurot; Schmp. 29—30°; Haltbarkeit: einige Tage bei Zimmertemperatur; in sied. Xylol: stürmisch zersetzt; mit Eisessig: verpufft.

3.696 g in 50 ccm Cumol; für 10 ccm Lösg. ber. 0.8661 g (100 ccm N entspr.)
» 50 » » » 4.3305 »

I. Zugabe von 10 ccm Essigsäurelösung bei Eiskühlung.
10 ccm der Diazolösung geben ab:

Zeit von Anfang	Volumen ccm	Temperatur °C	Druck mm Hg	Gesamtstickstoff %
1 St.	36.6	16.0	723	38.6
2 »	13.5	16.0	723	52.8
3 »	11.4	16.0	723	64.9

II. Zugabe von 10 ccm Monochlor-essigsäure Lösung bei Eiskühlung.

10 ccm der Diazolösung geben ab:

Zeit von Anfang	Volumen ccm	Temperatur °C	Druck mm Hg	Gesamtstickstoff %
15 Min.	90.4	16	725	95.5
30 »	0.5	16	725	95.9
45 »	0.3	16	725	96.2

III. Zugabe von 10 ccm Dichlor-essigsäure-Lösung bei Eiskühlung.

10 ccm der Diazolösung geben ab:

Zeit von Anfang	Volumen ccm	Temperatur °C	Druck mm Hg	Gesamtstickstoff %
15 Min.	90.0	16	721	94.6
35 »	1.0	16	721	95.5
50 »	0.6	16	721	96.2

IV. Zugabe von 10 ccm Trichlor-essigsäure-Lösung bei Eiskühlung.

10 ccm der Diazolösung geben ab:

Zeit von Anfang	Volumen ccm	Temperatur °C	Druck mm Hg	Gesamtstickstoff %
15 Min.	90.4	16	721	95.1
30 »	0.8	16	721	95.7
45 »	0.5	16	721	96.4

Bei Diphenyldiazomethan wurde bei qualitativen Versuchen beobachtet, daß mit Säuren immer neben Estern Ketazin entsteht, daher werden nie 100 % Stickstoff abgespalten.

0.840 g in 10 ccm Cumol; für 10 ccm Lösung berechnet 0.8661 g.

V. Erwärmen auf 100°.

1. Die Diazolösung gibt ab:

Zeit von Anfang	Volumen ccm	Temperatur °C	Druck mm Hg	Gesamtstickstoff %	auf Ketazin berechneter Stickstoff %
30 Min.	58.3	18	722	53.4	106.9
60 »	19.0	18	722	71.0	142.1
90 »	1.0	18	722	71.9	143.9

1.071 g in 10 ccm Cumol.

2. Die Diazolösung gibt ab:

Zeit von Anfang	Volumen ccm	Temperatur °C	Druck mm Hg	Gesamtstickstoff %	auf Ketazin berechneter Stickstoff %
30 Min.	69.7	18	720	50.1	100.2
60 »	17.9	18	720	64.4	128.6
				keine Gasentwicklung mehr	

Beim Stehen von Diphenyldiazomethan bildet sich nur Ketazin. Die Abspaltung von ca. 70 % des Gesamtstickstoffs deutet darauf hin, daß hier neben demselben noch Tetraphenyläthylen entsteht; es finden vielleicht auch noch Nebenreaktionen mit Cumol statt.

Diphenylen-diazomethan.

Farbe: tief orangerot; Schmp. 95°; Haltbarbeit: bei Zimmertemperatur monatelang beständig[1]); in sied. Xylol: mäßig lebhaft zersetzt; in Eisessig: stürmisch zersetzt.

3.669 g in 50 ccm Cumol; für 10 ccm Lösg. ber. 0.8581 g (100 ccm N entspr.)
» 50 » » » 4.285 »

I. Zugabe von 10 ccm Essigsäure-Lösung bei Eiskühlung.

10 ccm der Diazolösung geben ab:

Zeit von Anfang	Volumen ccm	Temperatur °C	Druck mm Hg	Gesamtstickstoff %
1/2 St.	2.0	16	719	2.1
3 »	1.4	16	719	3.5
4 »	1.2	16	719	4.8

II. Zugabe von 10 ccm Monochlor-essigsäure-Lösung bei Eiskühlung.

10 ccm der Diazolösung geben ab:

Zeit von Anfang	Volumen ccm	Temperatur °C	Druck mm Hg	Gesamtstickstoff %
1/2 St.	86.3	16	727	90.8
1 »	2.0	16	727	93.1
1 1/2 »	1.7	16	727	94.8
2 1/2 »	1.8	17	727	96.8[2])

III. Zugabe von 10 ccm Dichlor-essigsäure-Lösung bei Eiskühlung.

10 ccm der Diazolösung geben ab:

Zeit von Anfang	Volumen ccm	Temperatur °C	Druck mm Hg	Gesamtstickstoff %
1 St.	89.8	16.5	730.5	95.1
2 »	0.1	16.5	730.5	95.3[2])

IV. Zugabe von 10 ccm Trichlor-essigsäure-Lösung bei Eiskühlung.

10 ccm der Diazolösung geben ab:

Zeit von Anfang	Volumen ccm	Temperatur °C	Druck mm Hg	Gesamtstickstoff %
10 Min.	85.6	16	719	89.3
20 »	0.5	16	719	89.9
25 »	0.4	16	719	90.2[2])

---

[1]) Unreine Präparate zersetzen sich viel rascher.

[2]) Auch aus Diphenylendiazomethan bildet sich bei der Reaktion mit Säuren stets eine kleine Menge Ketazin, daher findet man auch hier nicht 100 % Stickstoff abgespalten.

0.805 g in 10 ccm Cumol; für 10 ccm Lösung ber. 0.8571 g (100 ccm N entspr.)

V. Erwärmen im Wasserbad.

1. Die Diazolösung gibt ab:

Zeit von Anfang	Volumen ccm	Temperatur °C	Druck mm Hg	Gesamtstickstoff %
1/2 St.	39.0	19	722	36.9
1 »	29.8	19	722	65.0
1 1/2 »	17.7	19	722	81.8
3 1/2 »	13.0	19	722	94.2

3.596 g in 50 ccm Cumol; für 10 ccm ber. 0.8571 g
» 50 » » 4.285 »
nicht ganz reines Produkt.

2. 10 ccm der Diazolösung geben ab:

Zeit von Anfang	Volumen ccm	Temperatur °C	Druck mm Hg	Gesamtstickstoff %
1/2 St.	80.0	16	722	85.6 [1])
1 »	8.0	16	722	94.2
2 »	0	16	722	94.2

Phenyl-benzoyl-diazomethan.

Farbe: orange; Schmp. 79° [2]); Haltbarkeit: einige Tage bei Zimmertemperatur; in sied. Xylol: stürmisch zersetzt; in Eisessig: sehr lebhaft zersetzt.

2.317 g in 25 ccm Cumol; für 10 ccm Lösg. ber. 0.9911 g (100 ccm N entspr.)
» 25 » » » 2.477 »

I. Zugabe von 10 ccm Essigsäure-Lösung bei Eiskühlung.

10 ccm der Diazolösung geben ab:

Zeit von Anfang	Volumen ccm	Temperatur °C	Druck mm Hg	Gesamtstickstoff %
1 St.	1.4	13	725	1.37
2 »	0.3	13	725	1.66

[1]) Der hier beobachtete große Unterschied in der Geschwindigkeit, womit aus der gleichen Verbindung unter gleichen Bedingungen Stickstoff abgespalten wird, macht darauf aufmerksam, daß Verunreinigungen einen sehr starken Einfluß haben können.

[2]) J. pr. [2] 44, 182 wird der Schmelzpunkt zu tief (63°) angegeben.

0.935 g in 10 ccm Cumol.

II. Zugabe von 10 ccm Monochlor-essigsäure-Lösung bei Eiskühlung.

Die Diazolösung gibt ab:

Zeit von Anfang	Volumen ccm	Temperatur °C	Druck mm Hg	Gesamtstickstoff %
1 St.	52.5	15	713	49.5
2 »	18.7	15	713	67.2
16½ »	28.8	15	713	94.3

4.462 g in 50 ccm Cumol; für 10 ccm Lösg. ber. 0.9911 g
» 50 » » » 4.455 »

III. Zugabe von 10 ccm Dichlor-essigsäure-Lösung bei Eiskühlung.

10 ccm Diazolösung geben ab:

Zeit von Anfang	Volumen ccm	Temperatur °C	Druck mm Hg	Gesamtstickstoff %
20 Min.	93.1	16	725.5	93.3
40 »	0.5	16.5	725.5	93.5
60 »	0.4	16.5	725.5	94.0

0.934 g in 10 ccm Cumol.

IV. Erwärmen auf 100°.

Die Diazolösung gibt ab:

Zeit von Anfang	Volumen ccm	Temperatur °C	Druck mm Hg	Gesamtstickstoff %
½ St.	101.9	16	713	95.9
1 »	0.1	16	713	95.9

Diazoessigsäure-methylester.

Farbe: citronengelb; Sdp. 33° (10 mm); bei Zimmertemperatur haltbar; beim Erhitzen explodiert der Ester heftig; in sied. Xylol: langsam zersetzt; in Eisessig: nicht sofort zersetzt; mit Dichlor-essigsäure: verpufft.

2.042 g in 50 ccm Cumol; für 10 ccm Lösg. ber. 0.4464 g (100 ccm N entspr.)
» 50 » » » 2.232 »

I. Zugabe von 10 ccm Monochlor-essigsäure-Lösung bei Eiskühlung.

10 ccm der Diazolösung geben ab:

Zeit von Anfang	Volumen ccm	Temperatur °C	Druck mm Hg	Gesamtstickstoff %
½ St.	3.0	21	713	2.9
1¾ »	2.0	21	713	4.8

II. Zugabe von 10 ccm Dichlor-essigsäure-Lösung bei Eiskühlung.

10 ccm der Diazolösung geben ab:

Zeit von Anfang	Volumen ccm	Temperatur °C	Druck mm Hg	Gesamtstickstoff %
1 St.	36.4	20	720	35.2
2 »	17.0	18.5	720	51.6
5 »	15.8	18.5	720	66.8

III. Zugabe von 10 ccm Trichlor-essigsäure-Lösung bei Eiskühlung.

10 ccm der Diazolösung geben ab:

Zeit von Anfang	Volumen ccm	Temperatur °C	Druck mm Hg	Gesamtstickstoff %
1 St.	88.6	17	713	85.5
1½ »	7.0	23	713	92.0
2½ »	1.7	18.5	713	93.8

IV. Erwärmen auf 100°.

10 ccm der Diazolösung geben ab:

Zeit von Anfang	Volumen ccm	Temperatur °C	Druck mm Hg	Gesamtstickstoff %	auf Pyrazolin berechneter Stickstoff %
1 St.	8.4	21	722	8.1	12.1
2 »	8.3	18	722	16.1	24.1
4½ »	20.0	18	722	35.6	53.4

Diazoessigsäure-äthylester.

Farbe: citronengelb; Sdp. 46° (11 mm); haltbar bei Zimmertemperatur. Beim Erhitzen Zersetzung ohne Explosion. In siedendem Xylol: langsam zersetzt, mit Eisessig sehr langsame Reaktion; mit Dichlor-essigsäure verpufft.

2.326 g in 50 ccm Cumol; für 10 ccm Lösg. ber. 0.5089 g (100 ccm N entspr.)
» 50 » » » 2.5445 »

I. Zugabe von 10 ccm Monochlor-essigsäure bei Eiskühlung.

10 ccm der Diazolösung geben ab:

Zeit von Anfang	Volumen ccm	Temperatur °C	Druck mm Hg	Gesamtstickstoff %
1 St.	3.4	14.5	727	3.4
2 »	2.0	15	727	5.4
3 »	2.3	15	727	7.7

II. Zugabe von 10 ccm Dichlor-essigsäure bei Eiskühlung.

10 ccm der Diazolösung geben ab:

Zeit von Anfang	Volumen ccm	Temperatur °C	Druck mm Hg	Gesamtstickstoff %
1 St.	60.2	16	711	58.2
2 »	13.5	16	711	71.3
3 »	8.8	15	711	80.0
6¾ »	12.0	16	711	91.4
				123*

III. Zugabe von 10 ccm Trichlor-essigsäure bei Eiskühlung.

10 ccm der Diazolösung geben ab:

Zeit von Anfang	Volumen ccm	Temperatur °C	Druck mm Hg	Gesamtstickstoff %
1 St.	90.6	16	721.5	88.9
2 »	7.3	16	721.5	96.2

1.267 g in 25 ccm Cumol.

IV. Erwärmen auf 100°.

10 ccm der Diazolösung geben ab:

Zeit	Volumen	Temperatur	Druck	Gesamt-stickstoff	auf Pyrazolin berechneter Stickstoff
von Anfang	ccm	°C	mm Hg	%	%
1/2 St.	0.9	20	729	0.8	1.2
1 1/2 »	1.5	20	729	2.2	3.3
2 1/2 »	1.0	17	729	3.1	4.6
4 1/2 »	6.0	17	729	8.5	12.7

1.359 g = 25 ccm.

V. Erwärmen auf 130°.

10 ccm der Diazolösung geben ab:

Zeit von Anfang	Volumen ccm	Temperatur °C	Druck mm Hg	Gesamtstickstoff %
1/2 St.	96.7	16.5	717	80.5
1 »	0.5	16.5	717	80.9
1 1/2 »	0.2	16.5	717	81.1

Diazoessigester (Methyl- sowie Äthyl-) können beim Erhitzen sehr mannigfach verändert werden. Es kann Anlagerung an Cumol stattfinden unter Bildung von Norcaradien-estern[1]) oder es bilden sich Pyrazolin-tricarbonester[2]), oder es entstehen Fumarester. Platin begünstigt namentlich die letzte dieser Reaktionen[3]). So kann man sich die Abspaltung von 80 % N_2 erklären.

Diazo-acetophenon[4]).

Farbe hellgelb, Schmp. 50°, halbtbar bei Zimmertemperatur.

In siedendem Xylol langsam zersetzt.

In Eisessig keine Zersetzung; mit konzentrierter, ätherischer Monochloressigsäure langsam zersetzt — mit Dichloressigsäure stürmisch.

---

[1]) Vergl. Buchner, B. 37, 934 [1904].

[2]) Buchner, A. 273, 226; Darapsky, B. 43, 1116 [1910].

[3]) Vergl. Loose, J. pr. [2] 79, 507.

[4]) Nach Wolff, A. 325, 137 dargestellt.

Dibenzoyl-diazomethan [1]).

Farbe blaßgelb, Schmp. 114°, haltbar bei Zimmertemperatur.

In siedendem Xylol sehr lebhaft zersetzt. In der Kälte gegen Säuren beständig; noch nicht weiter untersucht.

Acetyl-benzoyl-diazomethan [2]).

Farbe: blaß-grüngelb; Schmp. 62°; Haltbarkeit: beständig bei Zimmertemperatur.

In siedendem Xylol lebhaft zersetzt; in siedender Dichloressigsäure mäßig lebhaft zersetzt.

2.011 g in 25 ccm Cumol: für 10 ccm Lösg. ber. 0.8392 g (100 ccm N entspr.)
» 25 » » » 2 098 »

I. Zugabe von 10 ccm Trichlor-essigsäure-Lösung im Wasserbad (100°).

10 ccm der Diazolösung geben ab:

Zeit von Anfang	Volumen ccm	Temperatur °C	Druck mm Hg	Gesamtstickstoff %
1/2 St.	100.3	15	727	94.9
1 »	5 0	15	727	99.6
1 1/2 »	1.0	15	727	100.6

II. Erwärmen auf 100°.

10 ccm der Diazolösung geben ab:

Zeit von Anfang	Volumen ccm	Temperatur °C	Druck mm Hg	Gesamtstickstoff %
25 Min.	84.9	15	729	80.5
1 St.	16.8	15	729	96.5
1 1/2 »	2.5	15	729	98 9

0.549 g in 10 ccm Cumol.

III. Erwärmen auf 132° im Chlorbenzol-Bad.

Die Diazolösung gibt ab:

Zeit von Anfang	Volumen ccm	Temperatur °C	Druck mm Hg	Gesamtstickstoff %
20 Min.	75	17.5	709	100.5

Diacetyl-diazomethan.

Isonitroso-acetylaceton wurde nach den Angaben von Wolff [3]) mit Zinkstaub und Schwefelsäure reduziert. Zinkfeile erwies sich als un-

---

[1]) Wieland, B. **37**, 2526 [1904]; **39**, 1488 [1906].
[2]) Nach Wolff, A. **325**, 137 dargestellt.
[3]) Vergl. Wolff, A. **394**, 37.

zureichend. Dann wurde bei —4° wie angegeben diazotiert. Das Diacetyldiazomethan ließ sich im absoluten Vakuum als tief citronengelbes Öl von eigentümlichem Geruch destillieren. Aus 10 g Oxim wurden so 2.1 g Diazoverbindung erhalten. Beim Erhitzen im Reagensglas verpufft sie sehr heftig. Bei einer Destillation fand eine heftige Explosion statt.

Farbe: tief citronengelb, etwas dunkler wie Diazoessigsäureäthylester; Sdp. 57° (0.1 mm); Haltbarkeit: beständig bei Zimmertemperatur. In siedendem Xylol lebhaft zersetzt; in siedender Dichloressigsäure mäßig zersetzt.

1.426 g in 25 ccm Cumol; für 10 ccm Lösg. ber. 0.5625 g (100 ccm N entspr.)
» 25 » » » 1.406 »

I. Zugabe von 10 ccm Trichlor-essigsäure im Wasserbad (100°).
10 ccm der Diazolösung geben ab:

Zeit von Anfang	Volumen ccm	Temperatur °C	Druck mm Hg	Gesamtstickstoff %
½ St.	80.8	14	729	72.7
1 »	17.0	14	729	88.0
1½ »	6.0	14	729	93.4

II. Erwärmen auf 100° (Wasserbad).
10 ccm der Diazolösung geben ab:

Zeit von Anfang	Volumen ccm	Temperatur °C	Druck mm Hg	Gesamtstickstoff %
½ St.	73.3	13.5	727	65.9
1 »	17.0	14	727	81.2
1½ »	6.0	11.5	727	86.9

Benzoyl-diazoessigsäure-methylester[1]).

Farbe: fast farblos; Schmp. 84°; haltbar bei Zimmertemperatur; in sied. Xylol mäßig zersetzt; aus sied. Dichloressigsäure unverändert umzukrystallisieren, sehr langsam zersetzt.

4.582 g in 50 ccm Cumol; für 10 ccm Lösg. ber. 0.9107 g (100 ccm N entspr.)
» 50 » » » 4.558 »

I. Zugabe von 10 ccm Trichlor-essigsäure-Lösung im Wasserbad (100°).
10 ccm der Diazolösung geben ab:

Zeit von Anfang	Volumen ccm	Temperatur °C	Druck mm Hg	Gesamtstickstoff %
1 St.	37.3	19	730	33.3
3 »	45.0	19	730	73.5
5 »	18.3	19	730	89.8
7 »	3.0	19	730	92.5

[1]) Aus Diazoessigester und Benzoylbromid dargestellt.

II. Erwärmen auf 100° (Wasserbad).

10 ccm der Diazolösung geben ab:

Zeit von Anfang	Volumen ccm	Temperatur °C	Druck mm Hg	Gesamtstickstoff %
1 St.	33.4	22.5	717	28.9
2 »	21.7	19	717	48.0
4 »	34.2	15.5	717	78.5

III. Erwärmen auf 132° (Chlorbenzol-Bad).

10 ccm der Diazolösung geben ab:

Zeit von Anfang	Volumen ccm	Temperatur °C	Druck mm Hg	Gesamtstickstoff %
1/2 St.	106.6	19	730	95.1
1 »	0.3	19	730	95.4

Acetyl-diazoessigsäure-methylester[1].

Farbe: hellgelb, Sdp. 83° (12 mm); haltbar bei Zimmertemperatur; in sied. Xylol sehr langsam zersetzt; in sied. Dichloressigsäure langsam zersetzt.

1.678 g in 25 ccm Cumol: für 10 ccm Lösg. ber. 0.6964 g (100 ccm N entspr.)
» 25 » » » 1.741 »

I. Zugabe von 10 ccm Trichlor-essigsäure-Lösung bei 100° (Wasserbad).

10 ccm der Diazolösung geben ab:

Zeit von Anfang	Volumen ccm	Temperatur °C	Druck mm Hg	Gesamtstickstoff %
1 St.	9.9	17	729	9.3
2 »	6.8	17	729	15.6
3 »	6.7	17	729	21.9

II. Erwärmen auf 132° (Chlorbenzol-Bad).

10 ccm der Diazolösung geben ab:

Zeit von Anfang	Volumen ccm	Temperatur °C	Druck mm Hg	Gesamtstickstoff %
1/2 St.	63.2	20	728	58.5
1 1/2 »	33.6	19	728	89.6
2 1/2 »	6.0	18	728	95.5

Diazomalonsäure-äthylester[2].

Farbe: blaßgelb; Sdp. 106—108° (10—11 mm); haltbar bei Zimmertemperatur; in sied. Xylol kaum zersetzt; in sied. Dichloressigsäure kaum zersetzt.

---

[1]) Aus Diazoessigester und Acetylchlorid gewonnen.

[2]) Nach Becker aus Diazoessigester, Phosgen und Äthylalkohol dargestellt; wie sich später herausstellte, ist der so gewonnene Diazomalonester nicht rein, sondern etwas chlorhaltig.

3.913 g in 50 ccm Cumol: für 10 ccm Lösg. ber. 0.8304 g (100 ccm N entspr.)
» 50 » » » 4.152 »

I. Zugabe von 10 ccm Trichlor-essigsäure-Lösung bei Erwärmung auf 100° (Wasserbad).

10 ccm der Diazolösung geben ab:

Zeit von Anfang	Volumen ccm	Temperatur °C	Druck mm Hg	Gesamtstickstoff %
$2^3/_4$ St.	3.7	18	727	3.5
$6^1/_2$ »	3.3	18	727	6.7
$21^3/_4$ »	18.6	20	727	24.3

II. Erwärmen auf 132° (Chlorbenzol-Bad).

10 ccm der Diazolösung geben ab:

Zeit von Anfang	Volumen ccm	Temperatur °C	Druck mm Hg	Gesamtstickstoff %
1 St.	23.3	18	729	22.2
2 »	24.7	18	729	45.8
4 »	19.7	18	729	64.6
$5^1/_2$ »	11.2	18	729	75.3

198. H. Staudinger und J. Siegwart: Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Diazoverbindungen [1]).

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Technischen Hochschule Zürich.]

(Eingegangen am 27. Juni 1916.)

Diazoanhydride und aliphatische Diazoverbindungen unterscheiden sich nach bisherigen Versuchen wesentlich durch ihr Verhalten gegen Schwefelwasserstoff. Diazoanhydride geben Thiodiazolderivate, während Diazoverbindungen zu Hydrazonen reduziert werden. Eine erneute Untersuchung ergab, daß dieser Unterschied nicht wesentlich ist, und daß darauf nicht die andre Struktur der vermeintlichen Diazoanhydride gegründet werden kann.

Legen wir die in den einleitenden Arbeiten gegebenen Gesichtspunkte zugrunde, nehmen wir also an, daß alle Diazoverbindungen inklusive Diazoanhydride gleich — und zwar nach der Curtiusschen Formel — konstituiert sind, nehmen wir weiter an, daß Carbonylgruppen die Diazogruppe gegen Ringaufspaltung schützen, so können wir das verschiedenartige Verhalten von Diazoverbindungen gegen

[1]) Aliphatische Diazoverbindungen, 5. Mitteilung.

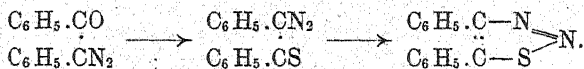
Schwefelwasserstoff verstehen. Die Reaktionen lassen sich in drei Gruppen einteilen:

1. Schwefelwasserstoff wirkt auf die Diazoverbindungen, die sehr leicht zu Ringaufspaltung neigen, wie eine Säure ein, und man erhält Mercaptanderivate; so wird aus dem Diphenyldiazomethan das Thiobenzhydrol gewonnen. Analog dürften sich alle nicht carbonylsubstituierten Diazoverbindungen verhalten, während bei carbonylsubstituierten Diazoverbindungen eine derartige Reaktion bisher nicht beobachtet wurde, entsprechend den in der voranstehenden Arbeit mitgeteilten Untersuchungen, daß schwache Säuren auf diese Diazoverbindungen nur sehr langsam einwirken.

2. Bei carbonylsubstituierten Diazoverbindungen haben wir dann eine andre Reaktionsmöglichkeit: die Diazoverbindung wird — hauptsächlich bei Gegenwart von Ammoniak — reduziert, wie dies für Azoverbindungen bekannt ist. Primär sollten dabei Hydraziverbindungen entstehen, die sich aber wohl in der Regel in Hydrazone umlagern werden. So wurde aus Diazoacetophenon mit Schwefelwasserstoff[1]) und ebenso aus Diazomalonester[2]) das entsprechende Hydrazon erhalten. Über die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Diazoessigester wird später berichtet.

3. Bei carbonylsubstituierten Diazoverbindungen kann aber Schwefelwasserstoff auch auf die Carbonylgruppe einwirken, wenn die Carbonylgruppe genügend reaktionsfähig ist. Die thiocarbonylsubstituierten Diazoderivate werden sich dann bei der großen Reaktionsfähigkeit der CS-Gruppe sekundär in die Thiodiazolderivate umlagern. Danach ist es verständlich, daß aus dem Benzoylacetyldiazomethan zwei Thiodiazolderivate entstehen können, daß dagegen aus dem Benzoyl- und Acetyldiazoessigester nur ein Thiodiazolderivat resultiert, während aus Diazomalonester kein Thiodiazolderivat erhalten wurde. Das Carbonyl der Carboxäthylgruppe ist eben zu wenig reaktionsfähig, als daß es mit Schwefelwasserstoff reagieren könnte.

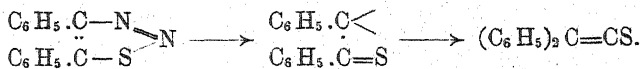
Entsprechend diesen Anschauungen sollten auch aus monocarbonylsubstituierten Diazoverbindungen mit reaktionsfähigem Carbonyl Thiodiazole erhalten werden, und in der Tat gewinnt man aus dem Phenylbenzoyldiazomethan sehr leicht das Diphenylthiodiazol:

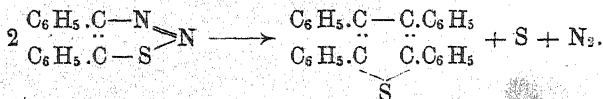
$$\begin{array}{l} C_6H_5.CO \\ C_6H_5.CN_2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} C_6H_5.CN_2 \\ C_6H_5.CS \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} C_6H_5.C{-}N \\ C_6H_5.C{-}S \end{array}\!\!>\!N.$$

[1]) Wolff, A. 394, 24.

[2]) Dimroth, A. 373, 338; Piloty und Neresheimer, B. 39, 516 [1906].

Diazoessigester kann, wie erwartet und wie unsere Versuche bestätigten, kein Thiodiazolderivat geben; merkwürdigerweise ist ein solches auch beim Diazoacetophenon nicht erhalten worden, vielleicht deshalb, weil hier die Reduktion zu leicht verläuft.

Das Diphenyl-thiodiazol war uns von besonderem Interesse, weil daraus durch Stickstoffabspaltung das Phenylthiobenzoylmethylen resultieren sollte, das sich zu dem bisher vergeblich gesuchten Diphenylthioketen umlagern könnte, analog der Bildung des Diphenylketens aus dem Phenylbenzoylmethylen[1]):

$$\begin{array}{l} C_6H_5.C{-}N \\ C_6H_5.C{-}S \end{array}\!\!>\!N \longrightarrow \begin{array}{l} C_6H_5.C< \\ C_6H_5.C{=}S \end{array} \longrightarrow (C_6H_5)_2C{=}CS.$$

Das Thiodiazolderivat ist, wie nach Wolffs Untersuchungen zu erwarten war, sehr beständig. Es verliert erst bei 200° quantitativ seinen Stickstoff. Dabei erhält man in sehr guter Ausbeute Tetraphenylthiophen. Die Reaktion ist also ganz anders erfolgt als erwartet, und wesentlich ist, daß eine Phenylwanderung hier nicht eintritt:

$$2\begin{array}{l} C_6H_5.C{-}N \\ C_6H_5.C{-}S \end{array}\!\!>\!N \longrightarrow \begin{array}{l} C_6H_5.C{-}C.C_6H_5 \\ C_6H_5.C\quad C.C_6H_5 \\ \qquad\quad S \end{array} + S + N_2.$$

Es sei zum Schlusse noch darauf hingewiesen, daß auch bei der Zersetzung des Phenylthiodiazolcarbonesters nicht der erwartete Phenylthioketencarbonester erhalten wird[2]).

Experimenteller Teil.

Diphenyl-diazomethan + Schwefelwasserstoff[3]).

Leitet man in der Kälte Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Diphenyldiazomethan, so beobachtet man keine Gasentwicklung, auch nach 8 Stunden ist die Lösung nicht verändert. Merkwürdigerweise reagiert Diphenyldiazomethan in Alkohol sehr leicht mit Schwefelwasserstoff, es beginnt sofort in der Kälte eine Stickstoffentwicklung und nach 6 Stunden ist die Lösung entfärbt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels blieb ein gelbes Öl zurück, das durch Destillation im absoluten Vakuum gereinigt wurde. Das Thio-benzhydrol ist ein gelblich gefärbtes Öl von äußerst unangenehmem, anhaftendem Geruch. Sdp. 128—130° bei 1.2 mm.

---

[1]) Schroeter, B. **42**, 2345 [1909].
[2]) vergl. Dissert. Hirzel, Zürich 1916.
[3]) Nach Versuchen von Hrn. von Muralt.

$C_{13}H_{12}S$. Ber. C 78.0, H 6.0.
Gef. » 78.28, 78.34, » 6.12, 6.08.

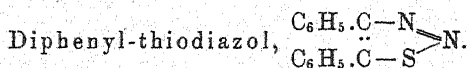
Weiter wurde versucht, ob Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von Ammoniak reduzierend wirkt; aber auch dabei wurde nur Thiobenzhydrol erhalten, auch dann, als eine alkoholische Lösung mit Ammoniak gesättigt wurde und nach Zugabe von Diphenyldiazomethan Schwefelwasserstoff längere Zeit eingeleitet wurde.

Phenyl-benzoyl-diazomethan und Schwefelwasserstoff.

Es wurde in eine alkoholische Suspension[1]) von Phenylbenzoyldiazomethan Schwefelwasserstoff eingeleitet, um zu sehen, ob dieser carbonylsubstituierte Diazokörper, der mit schwachen Säuren relativ leicht reagiert, mit Schwefelwasserstoff Phenylbenzoylmercaptan bildet. Es erfolgt nur langsam Reaktion. Nach 5 Tagen war Lösung unter Entfärbung eingetreten; Schwefel hatte sich nicht ausgeschieden. Nach Abdestillieren des Alkohols wurde das zurückbleibende Öl im absoluten Vakuum destilliert und so Diphenylessigsäure-äthylester in guter Ausbeute erhalten. Schmp. 58—59°, Mischprobe. Im Kölbchen blieb nur wenig Rückstand[2]).

Phenyl-benzoyl-diazomethan und Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von viel Ammoniak.

In eine gesättigte alkoholische Ammoniaklösung wurde in der Kälte Phenylbenzoyldiazomethan eingetragen und einige Tage Schwefelwasserstoff eingeleitet. Das Diazoprodukt ging allmählich unter Stickstoffentwicklung in Lösung; bei Absaugen des Alkohols wurde als einziges Reaktionsprodukt Diphenylacetamid erhalten. Schmp. 167—168°. Also war hier auch primär Ketenbildung erfolgt[3]). Versetzt man eine alkoholische Lösung, resp. Suspensionen von Phenylbenzoyldiazomethan, mit farblosem oder gelbem Schwefelammonium, so wurde hauptsächlich Diphenylacetamid neben etwas Diphenylthiodiazol erhalten und nicht, wie erwartet, das Reduktionsprodukt, das Hydrazon.

Diphenyl-thiodiazol, $\begin{matrix} C_6H_5.C-N \\ \ddot{} \\ C_6H_5.C-S \end{matrix}\!\!>\!N.$

Dieses Produkt wurde erhalten, als Phenylbenzoyldiazomethan bei Gegenwart von wenig Ammoniak in Alkohol mit Schwefelwasserstoff behandelt wurde.

---

[1]) Der Diazokörper ist in Alkohol schwer löslich.
[2]) Vergl. über die Umsetzung mit Alkohol: Schroeter, B. 42, 3356 [1909].
[3]) Vergl. die analoge Reaktion mit Anilin, 11. Mitteilung.

35 g fein zerriebenes Phenylbenzoyldiazomethan wurden in 100 ccm Alkohol suspendiert, 20 ccm verdünnte Ammoniaklösung, die bereits mit Schwefelwasserstoff gesättigt war, zugesetzt und während 4 Tagen Schwefelwasserstoff eingeleitet. Allmählich scheidet sich an Stelle des Diazokörpers ein farbloser Krystallbrei aus, der abfiltriert wurde. Ausbeute ca. 8 g. Das Thiodiazolderivat ist erst nach öfterem Umkrystallisieren rein zu erhalten; es wurde noch einige Male aus Äther umkrystallisiert. Im reinen Zustande sind es weiße Krystalle vom Schmp. 93—94°, die aber, wie das Wolff auch für andre Thiodiazolderivate angibt[1]), sehr lichtempfindlich sind und sich am Lichte gelb färben.

0.1384 g Sbst.: 0.3595 g CO_2, 0.0554 g H_2O. — 0.1566 g Sbst.: 16.8 ccm N (18°, 729 mm). — 0.1791 g Sbst.: 19.2 ccm N (19°, 729 mm). — 0.0861 g Sbst. in 11.96 Benzol: 0.0165°.

$C_{14}H_{10}N_2S$. Ber. C 70.54, H 4.23, N_2 11.76.
Gef. » 70.84, » 4.48, » 12.07, 12.02.
Mol.-Gew. Ber. 238. Gef. 218.

Die Mutterlaugen werden durch Absaugen aufgearbeitet und so noch geringe Mengen von dem Thiodiazolderivat erhalten. Es verblieb schließlich eine Schmiere, die mit Äther behandelt wurde; so wurden geringe Mengen des in Äther schwerlöslichen Diphenylacetamids gewonnen. Die ätherlöslichen Bestandteile waren nicht zum Krystallisieren zu bringen und wurden nicht weiter untersucht, da wahrscheinlich ein schwer zu trennendes Gemisch der verschiedenen Reaktionsprodukte vorlag.

Zersetzung des Diphenyl-thiodiazols. Das Diphenylthiodiazol spaltet Stickstoff bei hoher Temperatur ab; kleine genau abgewogene Mengen wurden in Kohlensäureatmosphäre zersetzt und der Stickstoff in einem Azotometer aufgefangen. So wurde nachgewiesen, daß nach 6-stündigem Erhitzen in Xylollösung auf 140° nur ca. $^1/_8$ der berechneten Menge, nach 5-stündigem Erhitzen in kochendem Brombenzol (Sdp. 152°) erst $^1/_4$ der berechneten Menge Stickstoff abgespalten ist. In kochendem Naphthalin Sdp. 218°, in Benzoesäureester Sdp. 212°, ebenso beim Erhitzen mit freier Flamme ohne Lösungsmittel wird der Stickstoff quantitativ abgespalten.

0.3572 g Sbst. gaben beim Erhitzen mit freier Flamme 39.6 ccm N (20°, 721 mm). — 0.4113 g Sbst. gaben bei 4-stündigem Erhitzen in Benzoesäureester 42.2 ccm N (19°, 718.5 mm).

$C_{14}H_{10}N_2S$. Ber. N 11.76. Gef. N 12.25, 11.87.

Um die Reaktionsprodukte nachzuweisen, wurden einmal größere Mengen in kochendem Benzoesäureester resp. Naphthalin zersetzt und

[1]) Wolff, A. 325, 129.

sofort Anilin zugegeben, um eventuell gebildetes Keten resp. Zwischenprodukte zu charakterisieren. Das Anilin trat aber nicht in Reaktion.

Dann wurden 4 g Thiodiazolderivat in 10 ccm Benzoesäureester durch 4-stündiges Erhitzen im Ölbade zerlegt. Beim Erkalten würden gelbe Krystalle erhalten, die sich durch Eisessig in geringe Mengen eines schwerer löslichen gelben Körpers, der bei 233—234° schmilzt, zerlegen ließen und in einen etwas leichter löslichen Körper, der nach öfterem Umkrystallisieren bei 183—184° schmolz. Der höher schmelzende Körper, der ebenfalls schwefelhaltig ist, wurde nicht untersucht, möglicherweise ist er identisch mit dem schwefelhaltigen Zersetzungsprodukte des Trithiobenzaldehyds [1]). Der bei 183—184° schmelzende Körper ist nach öfterem Umkrystallisieren weiß und ist identisch mit Tetraphenyl-thiophen, wie durch Analyse und durch Mischprobe mit einem aus Trithiobenzaldehyd gewonnenen Tetraphenylthiophen nachgewiesen wurde.

Die Zersetzung des Diphenylthiodiazols (4.4 g) erfolgt glatter in kochendem Naphthalin (8 g) bei 4-stündigem Erhitzen. Das Naphthalin wurde danach in Benzol gelöst und durch Ätherzusatz das Tetraphenylthiophen ausgeschieden. Ausbeute 3.5 g. Nebenprodukte wurden keine beobachtet.

Analyse des Tetraphenylthiophens:

0.1342 g Sbst.: 0.4249 g CO_2, 0.0592 g H_2O.

$C_{28}H_{20}S$. Ber. C 86.55, H 5.19.

Gef. » 86.35, » 4.93.

---

199. H. Staudinger und J. Goldstein: Aliphatische Diazoverbindungen. 6. Mitteilung: Diphenyl-diazomethan-Derivate.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Techn. Hochschule Karlsruhe] [2]).

(Eingegangen am 27. Juni 1916.)

Wie früher mitgeteilt wurde, waren Versuche zur Herstellung von arylsubstituierten aliphatischen Diazoderivaten in der Hoffnung aufgenommen worden, daß diese zersetzlichen Körper unter Stickstoffabspaltung zu den freien Diarylmethylenen führen würden, die unter diesen besonders günstigen Bedingungen vielleicht in isolierbarer Form hätten gewonnen werden können.

Das Diphenylendiazomethan, ebenso das Dimethoxydiphenyldiazomethan, konnten zwar leicht gewonnen werden, gaben ihren Stickstoff

---

[1]) B. 24, 3312 [1891]. Schmp. 240—250°.

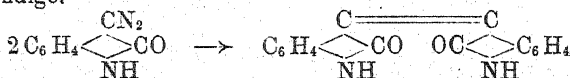
[2]) J. Goldstein, Diplomarbeit, Karlsruhe 1912.

auch sehr leicht ab, aber die Diarylmethylene waren nicht zu isolieren.

Wir stellten eine Reihe neuer Diphenyldiazomethan-Derivate her; so das *p*-Methyl- und *p*-Dimethyldiphenyldiazomethan, *p*-Dibromdiphenyldiazomethan, in der Hoffnung, daß bei ihrer Zersetzung die substituierten Diphenylmethylene beständiger seien. Aber es wurden ebenfalls keine Anzeichen beobachtet, daß die Methylenderivate existenzfähig sind. In allen Fällen entstehen vielmehr hier wie beim einfachen Diphenyldiazomethan bei der Zersetzung die Ketazine.

Nach den günstigen Erfahrungen über den Einfluß von Diphenylgruppen auf die Existenzfähigkeit von Methylderivaten[1]) versuchten wir, über das Di-biphenyldiazomethan eventuell zu dem Di-biphenylmethylen zu gelangen, aber die Darstellung dieses Diazomethans gelang bisher nicht; man erhält sofort das Ketazin. Es sollen immerhin noch weitere Versuche in dieser Richtung unternommen werden.

Das schon von Curtius[2]) hergestellte Diazoisatin ist relativ beständig. Beim Erhitzen geht es, analog dem Diazofluoren, in ein Äthylenderivat über, es bildet sich der schon von Wahl[3]) beschriebene isomere Indigo.

$$2\,C_6H_4{<}\begin{matrix}CN_2\\ \\ NH\end{matrix}{>}CO \longrightarrow C_6H_4{<}\begin{matrix}C\\ \\ NH\end{matrix}{>}CO \quad OC{<}\begin{matrix}C\\ \\ NH\end{matrix}{>}C_6H_4 \quad (C{=}C)$$

Experimentelles.

Di-*p*-tolyl-diazomethan.

Das zur Herstellung des Diazoderivats nötige *p,p'*-Dimethylbenzophenonhydrazon wurde analog dem Benzophenonhydrazon durch Erhitzen von Ditolylketon mit Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung auf 150° hergestellt. Schmp. 108—110° aus Alkohol.

0.1410 g Sbst.: 15.5 ccm N (23°, 753 mm).

$C_{15}H_{16}N_2$. Ber. N 12.45. Gef. N. 12.19.

Das Hydrazon (10 g) wird mit gelbem Quecksilberoxyd (12 g) in Benzollösung (100 ccm) 12 Stunden in der Kälte geschüttelt. Beim Absaugen der tiefviolettroten Lösung erhält man das Di-*p*-tolyldiazomethan als dunkelviolette Krystallmasse mit etwas Ketazin verunreinigt. Um es davon zu befreien, wird es in viel Petroläther aufgenommen, in dem es ziemlich schwer löslich ist, oder es wird aus wenig absolutem Äther öfter umkrystallisiert. Man kann es aus

---

[1]) Schlenk, A. 372, 1.

[2]) Curtius und Lang, J. pr. [2] 44, 552 [1891].

[3]) Wahl und Bagand, C. 1909, I, 1576; 1909, II, 2173.

Äther in schönen, dem Kaliumpermanganat ähnlichen Krystallen, die tief violett sind und die bei 101° schmelzen, erhalten. Im Röhrchen höher erhitzt, verpufft der Körper.

0.2210 g Sbst.: 0.6552 g CO_2, 0.1303 g H_2O. — 0.2420 g Sbst.: 27.5 ccm N (19°, 751 mm). — 0.2040 g Sbst.: in 10.25 ccm Benzol $T_1—T_2$ 0.429°.

$C_{15}H_{14}N_2$. Ber. C 81.08, H 6.31, N 12.62, Mol.-Gew. 232.
Gef. » 80.86, » 6.60, » 12.93, » 222.

Beim Kochen in Benzollösung zersetzt sich das Diazoprodukt, und nach dreistündiger Dauer ist die Lösung vollständig entfärbt. Beim Abdunsten erhält man das Ketazin, das aus Eisessig umkrystallisiert bei 190—191° schmilzt. Denselben Körper kann man auch erhalten, wenn man das Diazoprodukt im absoluten Vakuum vorsichtig erhitzt. In eine gekühlte Vorlage destilliert dabei kein Körper (Methylenderivat) über.

Analyse des Ditolylketon-ketazins. Gelbe Krystalle vom Schmp. 190—191°.

0.2110 g Sbst.: 0.6267 g CO_2, 0.1985 g H_2O. — 0.2110 g Sbst.: 13.3 ccm N (22.5°, 753 mm).

$C_{30}H_{28}N_2$. Ber. C 86.54, H 6.73, N 6.73.
Gef. » 86.32, » 6.94, » 6.99.

Der krystallisierte Diazokörper ist im Dunkeln monatelang haltbar. Lösungen in Äther, Petroläther sind sehr beständig — merkwürdigerweise nicht solche in Schwefelkohlenstoff, worin er sich sehr leicht löst. Die tief violetten Lösungen sind nach eintägigem Stehen farblos. Beim Abdunsten erhält man einen Kohlenwasserstoff, der als Tetra-*p*-tolyl-äthylen angesprochen werden kann[1]). Denn das Diphenyl-diazomethan zersetzt sich in Schwefelkohlenstofflösung sehr rasch in Tetraphenyläthylen. Das Tetratolyläthylen wird nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig in weißen, glänzenden Krystallen vom Schmp. 151° erhalten[2]).

0.2071 g Sbst.: 0.7005 g CO_2, 0.1378 g H_2O.

$C_{30}H_{28}$. Ber. C 92.73, H 7.27.
Gef. » 92.25, » 7.45.

p-Tolyl-phenyl-diazomethan.

Nach einer früheren Angabe[3]) soll es nicht gelingen, das Hydrazon des *p*-Methyl-benzophenons nach der üblichen Methode zu erhalten. Dies negative Resultat muß auf einem Versehen beruhen; denn

---

1) Nach Versuchen von Hrn. H. Gilmann.

2) Das B. 14, 1530 [1881] erhaltene vermeintliche Tetratolyläthylen ist wohl anders konstituiert.

3) Vergl. J. pr. [2] 86, 113 [1912].

wir konnten das Hydrazon leicht durch 9-stündiges Erhitzen des Methylbenzophenons (10 g) mit Hydrazinhydrat (3 g) und 10 ccm Alkohol auf 130° erhalten. Das Reaktionsprodukt erstarrt beim Reiben und Einstellen in Kältemischung zu einem Krystallbrei; Schmp. des *p*-Tolylphenylketon-hydrazons 80—81° aus Alkohol.

0.2040 g Sbst.: 24.5 ccm N (19°, 751 mm).

$C_{14}H_{14}N_2$. Ber. N 13.33. Gef. N 13.95.

Das Hydrazon wird in Benzollösung mit Quecksilberoxyd oxydiert, wobei man anfangs mit Eiswasser kühlt, um Zersetzung des Diazoproduktes zu vermeiden. Nach 12-stündigem Schütteln wird die tiefrote Benzollösung nach dem Filtrieren im Vakuum abgesaugt, die erhaltene Krystallmasse in niedrigsiedendem Petroläther aufgenommen, wobei etwas Ketazin ungelöst bleibt. Beim Einstellen der Lösung in Kältemischung erhält man das Tolyl-phenyl-diazomethan in derben, violett-roten Krystallnadeln, die bei ca. 53—55° unter Zersetzung schmelzen. In Äther und Benzol ist es leicht löslich, in Alkohol ebenfalls, und zwar, ohne zersetzt zu werden. Dies Diazoprodukt ist unbeständiger als das vorige; beim Aufbewahren spaltet sich ziemlich rasch Stickstoff ab, und es geht in das Ketazin über. In verschlossenen Gefäßen darf es daher nicht aufbewahrt werden. Ebenso wird das Diazoprodukt beim Kochen in Benzollösung sehr rasch in das Ketazin verwandelt; letzteres wurde nicht näher untersucht.

0.2360 g Sbst.: 0.6363 g CO_2, 0.1215 g H_2O. — 0.2230 g Sbst.: 28.10 ccm N (22.5°, 753 mm). — 0.2360 g Sbst.: in 7.85 ccm Benzol T_1—T_2 0.728°.

$C_{14}H_{12}N_2$.	Ber. C 80.76,	H 5.78,	N 13.46,	Mol.-Gew.	208.
	Gef. » 80.33,	» 6.16,	» 13.98,	»	211.

p,p'-Dibromdiphenyl-diazomethan.

p,p'-Dibrombenzophenon-hydrazon wurde durch 9-stündiges Erhitzen von 5 g *p,p'*-Dibrombenzophenon, 1.5 g Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung auf 160—170° erhalten. Die Ausbeute an Hydrazon ist gering, und nebenher entstehen nicht untersuchte und nicht krystallisierte Massen[1]). Das Hydrazon scheidet sich beim Abkühlen in kleinen weißen Krystallen aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 92—94° schmelzen.

0.1370 g Sbst.: 9.95 ccm N (22.5°, 753 mm).

$C_{13}H_{10}N_2Br_2$. Ber. N 7.91. Gef. N 8.07.

---

[1]) Ev. das Dibromdiphenylmethan durch Zersetzung des Hydrazons. Vergl. Staudinger und Kupfer, B. 44, 2207 [1911].

Das Diazoprodukt wird wie die vorstehenden durch Oxydation mit Quecksilberoxyd erhalten. Aus Petroläther gewinnt man es in hellrot gefärbten kleinen Kryställchen, die bei ca. 90—92° schmelzen. Auch die Lösungen des Diazoproduktes sind bedeutend schwächer gefärbt als die der vorstehenden.

0.2053 g Sbst.: 0.3226 g CO_2, 0.735 g H_2O. — 0.1850 g Sbst.: 14.00 ccm N (18°, 751 mm). — 0.2680 g Sbst.: in 8.0 g Benzols T_1—T_2 0.496°.

$C_{13}H_8N_2Br_2$. Ber. C 43.82, H 3.34, N 7.86, Mol.-Gew. 337.
Gef. » 42.86, » 4.01, » 8.53, » 351.

Wie die Analyse zeigt, hat die leicht zersetzliche Substanz nicht in ganz reinem Zustande vorgelegen.

Beim Kochen der hellroten Benzollösung des Diazoproduktes tritt rasch Entfärbung ein; man erhält beim Abdunsten Krystalle, die beim Umkrystallisieren aus Eisessig bei 228—230° schmelzen und die das Ketazin des *p,p'*-Dibrom-benzophenons darstellen. Dasselbe Produkt wurde auch durch vorsichtiges Zersetzen des Diazokörpers im Vakuum erhalten; ein Versuch, der ausgeführt wurde, um zu sehen, ob event. ein flüchtiges Spaltungsprodukt des Diazokörpers (Methylenderivat) abdestilliert werden könne.

0.2135 g Sbst.: 0.3611 g CO_2, 0.0775 g H_2O.

$C_{26}H_{16}N_2Br_4$. Ber. C 45.62, H 3.51.
Gef. » 46.13, » 4.06.

Versuche zur Darstellung des Di-biphenyl-diazomethans[1]).

Das Hydrazon des Di-biphenylketons wurde durch 8-stündiges Erhitzen von 5 g des Ketons mit 1 g Hydrazinhydrat in 5 ccm Alkohol auf 160 dargestellt. Schmp. 172° aus Alkohol.

0.1624 g Sbst.: 0.5126 g CO_2, 0.0862 g H_2O. — 0.1643 g Sbst.: 11.1 ccm N (20°, 768 mm).

$C_{25}H_{20}N_2$. Ber. C 86.20, H 5.75, N 8.05.
Gef. » 86.08, » 5.91, » 7.78.

Zur Charakterisierung des Hydrazons wurde dasselbe durch Kochen in alkoholischer Lösung mit Benzaldehyd in die Benzalverbindung übergeführt. Schmp. 69—70° aus Alkohol.

0.1816 g Sbst.: 0.5846 g CO_2, 0.0938 g H_2O. — 0.1740 g Sbst.: 10.0 ccm N (18°, 748 mm).

$C_{32}H_{24}N_2$. Ber. C 88.07, H 5.50, N 6.42.
Gef. » 87.79, » 5.73, » 6.50.

[1]) Nach Versuchen von Hrn. Dr. O. Kupfer, Karlsruhe.

Das Hydrazon wird beim Schütteln mit Quecksilberoxyd in Benzollösung außerordentlich langsam angegriffen; nach einem Tage ist es fast völlig unverändert. Bei 8-tägigem Schütteln enthält die Lösung dagegen das Ketazin. Die Benzollösung färbt sich nur vorübergehend schwach rot, das Diazoprodukt war nicht zu isolieren. Es entstand auch nicht beim Schütteln der Komponenten in der Wärme; auch hier erfolgte Ketazinbildung. Schmp. des Ketazins 190° aus Alkohol.

0.1275 g Sbst.: 4.5 ccm N (19°, 748 mm).

$C_{50}H_{36}N_2$. Ber. N 4.21. Gef. N 3.97.

Zersetzung des Diazo-oxindols (Azoisatin).

Das von Curtius beschriebene Diazoderivat wurde durch Erhitzen in Benzollösung im Bombenrohr auf 200° zersetzt; das Reaktionsprodukt wurde aus Eisessig umkrystallisiert, es ist mit dem von Wahl beschriebenen isomeren Indigo identisch.

0.1861 g Sbst.: 17.8 ccm N (21°, 721 mm).

$C_{16}H_{10}O_2N_2$. Ber. N 10.69. Gef. N 10.28.

---

200. H. Staudinger, Eug. Anthes und F. Pfenninger: Diphenyl-diazomethan[1]).

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Techn. Hochschule Zürich.]

(Eingegangen am 27. Juni 1916.)

Nachdem wir eine Reihe Diaryl-methan-Derivate hergestellt und dieselben als relativ beständige Verbindungen kennen gelernt hatten, versuchten wir, das Diphenyldiazomethan in reinem Zustand zu isolieren. Nach der bisherigen Ansicht sollte es ein außerordentlich unbeständiger Körper sein[2]); man kann es aber sehr leicht in reinem Zustand gewinnen; es ist neben dem Diazoessigester der am leichtesten zugängliche aliphatische Diazokörper. Auffallend ist beim Diphenyldiazomethan, wie bei den übrigen aromatisch substituierten Diazoderivaten, die starke Farbvertiefung, die das Diazomethan durch die Substitution erleidet. Man sollte annehmen, daß dementsprechend das blaurote Diphenyldiazomethan viel stärker ungesättigt und viel reaktionsfähiger sei, als das gelbe Diazomethan. Zeigt doch das farbige Diphenylketen eine große Mannigfaltigkeit in seinen Reaktionen, die man beim farblosen, einfachen Keten nicht in dem Maße beob-

---

[1]) Aliphatische Diazoverbindungen, 7. Mitteilung.

[2]) Vergl. Wieland, Die Hydrazine (Verlag F. Enke), S. 102.

achten kann[1]). Das Diphenyldiazomethan ist in der Tat in vieler Hinsicht sehr reaktionsfähig, aber doch nicht in dem erwarteten Maße. In vielen Fällen setzt es sich träger als Diazomethan um. Die obige Parallele besteht also nach den bisherigen Untersuchungen nicht.

So reagiert es mit Alkohol und Aminen recht träge, mit organischen Säuren lebhafter, aber doch langsamer als Diazomethan. Die Benzhydrylierung mit Diphenyldiazomethan erfolgt also viel weniger leicht als die Methylierung mit Diazomethan.

Genauer untersucht wurden auch die Reaktionen zwischen Diphenyldiazomethan und solchen ungesättigten Verbindungen, die sich an Diphenylketen leichter als an Keten anlagern. Dibenzalaceton, ferner Schiffsche Basen[2]), die sich mit Diphenylketen leicht umsetzen, reagieren mit Diphenyldiazomethan nicht. Dagegen tritt Reaktion ein, und zwar in allen Fällen sehr leicht, mit Nitrosobenzol, mit Thiobenzophenon, mit Azodicarbonester; Körper mit einer sehr reaktionsfähigen Doppelbindung, die sich auch mit Diphenylketen leicht umsetzen. Über die erhaltenen Reaktionsprodukte wird in einer anderen Arbeit berichtet.

Mit ungesättigten Säureestern, wie Fumarester, Zimtester, reagiert Diphenyldiazomethan wie das Diazomethan, nur viel weniger leicht; dabei ist, wie man auch in anderen Fällen beobachtet hat, die Äthylenbindung des Fumaresters reaktionsfähiger als die des Zimtesters. Ungesättigte Verbindungen ohne Carbonyl, wie Diphenyläthylen[3]), Isopren, Tetrahydrobenzol, die mit Diazoessigester nicht, oder wie das Isopren, nur schwer reagieren, konnten mit Diphenyldiazomethan nicht zur Reaktion gebracht werden. Ebensowenig waren bisher die Reaktionsprodukte von Diphenyldiazomethan und aromatischen Kohlenwasserstoffen erhalten worden[4]), die nur in sehr geringer Menge beim Kochen von Diazokörpern mit den Kohlenwasserstoffen entstehen und vom Ketazin nicht vollständig getrennt werden konnten. Man darf daraus natürlich nicht auf eine geringere Reaktionsfähigkeit des Diphenyldiazomethans im Vergleich zum Diazoessigester schließen.

---

[1]) Staudinger, Die Ketene (Verlag F. Enke), S. 98.

[2]) Diazomethan regiert mit Benzalanilin ebenfalls nicht. v. Pechmann, B. 28, 861 [1895].

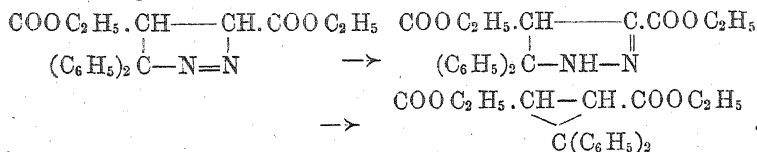
[3]) Styrol + Diazoessigester, Buchner, B. 36, 3783 [1903]; vergl. Buchner, A. 273, 324; vergl. ferner v. Pechmann, Über analoge Diazomethan-Reaktionen, B. 28, 860 [1895].

[4]) Norcaradien-Derivate, vergl. Buchner, B. 33, 684 [1900] und folgende Arbeiten.

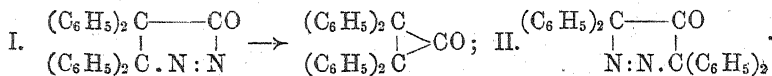
Die Diazoessigester-Reaktionsprodukte sind nur deshalb leichter zugänglich, weil man hier in der Hitze arbeiten kann[1]).

Aus Fumarester erhält man ein Pyrazolinderivat, das beim Erhitzen unter Stickstoffabspaltung in das entsprechende Trimethylenderivat übergeht:

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5.CH\text{---}CH.COOC_2H_5 \\ \quad (C_6H_5)_2C\text{---}N{=}N \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} COOC_2H_5.CH\text{---}C.COOC_2H_5 \\ \quad (C_6H_5)_2C\text{---}NH\text{---}N \end{array}$$

$$\longrightarrow \begin{array}{c} COOC_2H_5.CH-CH.COOC_2H_5 \\ \diagdown\diagup \\ C(C_6H_5)_2 \end{array} .$$

Aus Zimtsäureester konnte nur das Trimethylenderivat isoliert werden.

An Diphenylketen mit seiner besonders reaktionsfähigen Doppelbindung lagert sich Diphenyldiazomethan leicht an. Das Reaktionsprodukt war nicht unter Stickstoffabspaltung in das erwartete Ketotrimethylenderivat überzuführen, und wir geben ihm deshalb die Formel II, nicht I:

$$\text{I.} \begin{array}{l} (C_6H_5)_2C\text{---}CO \\ (C_6H_5)_2C.N:N \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} (C_6H_5)_2C \\ (C_6H_5)_2C \end{array}\!\!>CO; \quad \text{II.} \begin{array}{l} (C_6H_5)_2C\text{---}CO \\ \quad N:N.C(C_6H_5)_2 \end{array} .$$

Wir untersuchten endlich noch die Reaktionen von anderen Körpern mit Zwillingsdoppelbindungen und Diphenyldiazomethan. Phenylisocyanat tritt nicht in Reaktion. Bei Zugabe von Schwefelkohlenstoff und Senföl zu Diphenyldiazomethan beobachtet man, daß der Diazokörper viel rascher als in anderen Lösungsmitteln zersetzt wird, und daß dabei nicht wie sonst Ketazin, sondern teilweise auch Tetraphenyläthylen entsteht.

Um Einblick in diese merkwürdige Reaktion zu erhalten, ließen wir Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart von Anilin einwirken, wobei man nach folgender Gleichung den Dithiocarbanilsäure-benzhydrylester erhält:

$$(C_6H_5)_2CN_2 + C\!\begin{array}{l} \diagup SH \\ = S \\ \diagdown NH.C_6H_5 \end{array} \longrightarrow (C_6H_5)_2C\!<\!\begin{array}{l} H \\ S.CS.NH.C_6H_5 \end{array} .$$

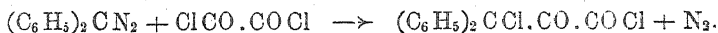
Es hat also die unbeständige Dithiocarbanilsäure das Diphenyldiazomethan zersetzt. Die Reaktion zwischen Diphenyldiazomethan und Schwefelkohlenstoff bedarf noch weiterer Aufklärung.

Wie Diphenylketen mit einer Reihe von Säurechloriden reagiert[2]), so auch Diphenyldiazomethan, und zwar setzt sich Oxalylchlorid mit beiden Körpern viel lebhafter um als Phosgen. Aus Diphenyldiazo-

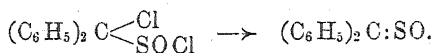
[1]) Sehr leicht reagiert Chinon mit Diphenyldiazomethan; das Produkt wird später beschrieben.

[2]) Staudinger, Göhring und Schöller, B. 47, 40 [1914].

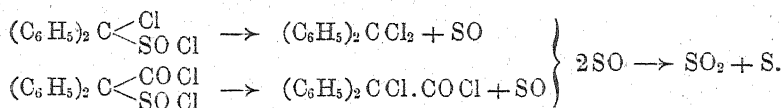
methan und Phosgen erhält man Diphenyl-chlor-essigsäurechlorid, mit Oxalylchlorid Diphenyl-chlor-brenztraubensäurechlorid:

$$(C_6H_5)_2CN_2 + ClCO.COCl \longrightarrow (C_6H_5)_2CCl.CO.COCl + N_2.$$

Benzoylchlorid, Chlorkohlensäureester lagern sich an Diphenyldiazomethan nicht an. Bei Gegenwart von Benzoylchlorid zersetzt sich der Diazokörper in Tetraphenyläthylen. Dagegen setzt sich Diphenyldiazomethan mit einer Reihe anorganischer Säurechloride um, wie Thionylchlorid, Sulfurylchlorid, Nitrosylchlorid, Schwefelchlorür und den Zinckeschen aromatischen Schwefelchlorid-Produkten [1]. Über einen Teil der Reaktionen wird erst später berichtet.

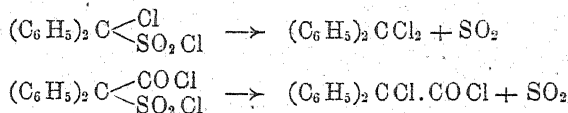
Mit Thionylchlorid sollte man das Diphenylchlormethansulfinsäurechlorid erhalten, das zu einem Thionylmethylenderivat führen könnte:

$$(C_6H_5)_2C{<}{\substack{Cl \\ SOCl}} \longrightarrow (C_6H_5)_2C{:}SO.$$

Statt dessen entstehen Diphenyldichlormethan, Schwefel und Schwefeldioxyd. Das Sulfinsäurechlorid ist also unbeständig, ganz analog wie man auch aus Diphenylketen [2]) und Thionylchlorid statt des Sulfinsäurechlorids Diphenyl-chlor-essigsäurechlorid neben Schwefel und Schwefeldioxyd erhält.

In beiden Fällen zersetzt sich also das SO in SO_2 und Schwefel.

$$\left.\begin{array}{l}(C_6H_5)_2C{<}{\substack{Cl \\ SOCl}} \longrightarrow (C_6H_5)_2CCl_2 + SO \\ (C_6H_5)_2C{<}{\substack{COCl \\ SOCl}} \longrightarrow (C_6H_5)_2CCl.COCl + SO\end{array}\right\} 2SO \longrightarrow SO_2 + S.$$

Mit Sulfurylchlorid bekommt man statt des Diphenylchlormethansulfonsäurechlorids, dem Ausgangsmaterial zur Herstellung des Diphenylsulfons, ebenfalls Diphenyldichlormethan, analog wie man auch aus Diphenylketen und Sulfurylchlorid das Diphenyl-chlor-essigsäurechlorid gewinnt:

$$(C_6H_5)_2C{<}{\substack{Cl \\ SO_2Cl}} \longrightarrow (C_6H_5)_2CCl_2 + SO_2$$

$$(C_6H_5)_2C{<}{\substack{COCl \\ SO_2Cl}} \longrightarrow (C_6H_5)_2CCl.COCl + SO_2$$

Es sei schließlich noch erwähnt, daß weder ein Polymerisationsprodukt des Diphenyldiazomethans noch ein Anlagerungsprodukt mit Alkali erhalten werden konnte; das erwartete Diazotat resp. das Isodiazotat wurde auf anderem Wege gewonnen.

---

[1]) A. 391, 55. [2]) B. 47, 40 [1914].

Experimenteller Teil.

Darstellung von Diphenyl-diazomethan.

Das Benzophenonhydrazon[1]) wird mit gelbem Quecksilberoxyd bei gewöhnlicher Temperatur oxydiert. Die Oxydation verläuft in benzol- oder petrolätherischer Lösung ziemlich rasch, in der Regel innerhalb 5—6 Stunden, in Ätherlösung auffallend langsamer[2]), so daß sich dieses Lösungsmittel zur Darstellung weniger eignet. Am besten verwendet man möglichst tiefsiedenden Petroläther, Sdp. 30—40°, um das Lösungsmittel beim Aufarbeiten rasch entfernen zu können. Bei Anwendung von Benzol nach der Curtiusschen Vorschrift wird ein Teil des Diazoproduktes unter Ketazinbildung zersetzt.

Zur Darstellung des Diazomethans wurden 39.2 g (1/5 Mol.) Benzophenonhydrazon mit 44 g (1/5 Mol. = 43.3 g) gelbem Quecksilberoxyd in 200 ccm niedrig siedendem Petroläther, unter Kühlung mit einem nassen Tuche, 6—9 Stunden lang geschüttelt. Die tiefdunkelrote Lösung wird vom ausgeschiedenen Quecksilber abfiltriert. Etwa gebildetes Ketazin bleibt ebenfalls ungelöst. Die Petrolätherlösung wird dann im Vakuum rasch abgesaugt. In der Regel erhält man das Diphenyldiazomethan in prächtig ausgebildeten Krystallnadeln, die dem Chromtrioxyd ähnlich sehen, nur tiefer gefärbt sind. Die Ausbeute schwankt zwischen 33—38 g = 85—98 % der Theorie.

Das Diphenyldiazomethan ist in organischen Lösungsmitteln, wie Äther, Benzol, Essigester, leicht löslich, mit tiefbordeauxroter Farbe. In Alkohol löst es sich etwas schwerer und kann aus Methylalkohol umkrystallisiert werden. Zur Analyse wird es in tiefsiedendem Petroläther, unter schwachem Erwärmen, gelöst und durch Einstellen in Kältemischung ausgeschieden, wobei man es in langen Nadeln erhält. Diphenyldiazomethan schmilzt bei 29—30° zu einer tiefroten

---

[1]) Darstellung nach Curtius und Rauterberg, J. pr. [2] 44, 194. Es wurden im Autoklaven Mengen von 500 g Benzophenon zur Reaktion gebracht. Versuche, das Benzophenonhydrazon unter Umgehung des Autoklaven durch Kochen der alkoholischen Lösung auf dem Wasserbade darzustellen, hatten keinen Erfolg.

[2]) Zum Beispiel wurden 5 g Hydrazon mit 5.5 g HgO in 20 ccm Äther geschüttelt. Nach 3/4 Stunden hatte die Oxydation noch nicht begonnen, nach 2 Stunden erst war eine schwache Rotfärbung zu bemerken. Nach 30 Stunden war die Reaktion vollkommen beendet. In Benzol oder Petroläther tritt die Reaktion nach 1—2 Minuten ein, so daß sich die Bildung des Diphenyldiazomethans durch Schütteln des Hydrazons mit gelbem HgO als Vorlesungsversuch demonstrieren läßt.

Flüssigkeit, die sich bei höherem Erhitzen unter Verpuffung zersetzt, und zwar bei ca. 115°[1]).

0.2498 g Sbst.: 0.7379 g CO_2, 0.1206 g H_2O. — 0.2919 g Sbst.: 37.20 ccm N (15°, 725 mm).

$C_{13}H_{10}N_2$. Ber. C 80.37, H 5.19, N 14.44.
Gef. » 80.56, » 5.40, » 14.15.

1. 0.2608 g in 13.83 g Benzol T_1-T_2 0.505°. — 2. 0.4873 g in 13.83 g Benzol T_1-T_2 0.934°.

$C_{13}H_{10}N_2$. Mol.-Gew. Ber. 194.10. Gef. 190, 192.

Beim Stehen zersetzt sich das Diphenyldiazomethan und geht unter allmählicher Entfärbung in Ketazin über.

1. 1.0595 g verlieren beim Stehen im Exsiccator, in einem hellen Raume (5 Monate), 0.0790 g, berechnet 0.0736 g.

2. 5.0591 g verlieren in 6 Monaten 0.3729 g, berechnet 0.3652 g.

Tage	Verlust in g
1	0.0013
2	0.0027
11	0.0129
171	0.3729

Der zu große Stickstoffverlust rührt daher, daß geringe Mengen Diazomethan beim Stehen unter Autoxydation in Benzophenon[2]) übergegangen sind.

Weit schneller zersetzt sich Diphenyldiazomethan im Sonnenlicht oder beim Belichten mit der Quarzglaslampe.

Läßt man Diphenyldiazomethan sich unter Verpuffen zersetzen, so bleibt eine braune Schmiere zurück, in der nach Behandeln mit Methylalkohol in geringer Menge Ketazin festgestellt wurde. Die Hauptmenge der Zersetzungsprodukte sind schmierige Körper.

Versuche zum Nachweise von aktivem Stickstoff bei der Zersetzung von Diphenyl-diazomethan.

Wenn man Diphenyldiazomethan verpuffen läßt, so beobachtet man eine blaue Lichterscheinung über dem Diphenyldiazomethan, im Moment, bevor die Explosion eintritt. Im Dunkeln ist dieses phos-

---

[1]) Bei ganz reinem Diphenyldiazomethan ist es gelungen, geringe Mengen unverändert in einem Reagensgläschen zu destillieren, und erst beim Überhitzen der Dämpfe trat die Verpuffung ein. Der Verpuffungspunkt ist also in weitem Maß abhängig von der Art des Erhitzens und der Reinheit der Substanz.

[2]) Nach halbjährigem Stehen wurde das vollständig entfärbte Produkt mit Petroläther behandelt und so das Benzophenon ausgezogen und als Phenylhydrazon charakterisiert.

phorescenzartige Leuchten weithin sichtbar. Da das Phosphorescieren nicht in der Substanz selbst stattfindet, sondern wie eine kleine Flamme über der Substanz schwebt, so wurde vermutet, daß dieses Leuchten mit der Stickstoffabspaltung zusammenhängt und dieser Stickstoff als aktiver Stickstoff abgespalten werde. Aktiver Stickstoff soll zwar, nach Untersuchungen von Strutt[1]), ein gelbliches Leuchten zeigen. Ob sich aktiver Stickstoff bei der Zersetzung von Diphenyldiazomethan bildet, müßte dadurch nachzuweisen sein, daß sich derselbe mit Äthylen und Acetylen zu Blausäure verbinden sollte. Es wurde Diphenyldiazomethan in Äthylen- und Acetylen-Atmosphäre zur Explosion gebracht, und zwar wurden Versuche bei gewöhnlichem, sowie unter vermindertem Druck (ca. 40 mm) ausgeführt.

In einem weiten Verbrennungsrohre befinden sich drei Porzellanschiffchen mit je 1 g Diphenyldiazomethan in Abständen von 10—12 cm von einander, um ein Übergreifen des Verpuffens von einem Schiffchen auf das andere zu verhindern. An dem einen Ende des Rohres, das mit der Wasserstrahlpumpe verbunden wird, ist eine mit Glaswolle, die mit KOH 1 : 1 getränkt wurde, ausgefüllte Absorptionsröhre. Das andere Ende des Rohres ist mit dem Äthylengasometer verbunden. Durch Evakuieren wurde das Rohr mit Äthylengas gefüllt. Bei ca. 40 mm Druck wird die Zersetzung durch Erhitzen des betreffenden Schiffchens eingeleitet. Die Substanz schmilzt, siedet auf, wobei sich auch im Tageslicht ein leichtes bläuliches Phosphorescieren beobachten läßt, und verpufft. Zur Aufarbeitung wurde die Kalilauge auf Blausäure untersucht, aber keine gefunden.

Auch als die Zersetzung in Äthylen- und Acetylengas unter Atmosphärendruck ausgeführt wurde, wobei die Verpuffungen viel lebhafter sind und viel rascher erfolgen, konnte nie die Bildung von aktivem Stickstoff nachgewiesen werden.

Bei den Versuchen in Acetylen-Atmosphäre und unter vermindertem Drucke beobachtet man ein Leuchten nicht nur über dem Schiffchen selbst, sondern auch an der Eintrittsstelle des Gases. Diese leuchtende Zone ist ungefähr 8—10 cm lang und läßt sich durch vermehrtes Acetylen-Durchleiten nicht vertreiben. Dabei ist auffallend, daß dieses Leuchten am Ende des Rohres beinahe von derselben Intensität ist wie dasjenige über dem Schiffchen.

Weiter wurde auch geprüft, ob dieses Leuchten auf eine Autoxydationserscheinung zurückzuführen ist, und die Zersetzung des Diphenyldiazomethans in trockner, reiner Stickstoff-, Kohlensäure- und Wasserstoff-Atmosphäre durchgeführt, sowohl unter gewöhnlichem Druck wie auch bei 40 mm. Das Leuchten tritt aber in allen Fällen unvermindert auf. In Kohlensäure-Atmosphäre ist sogar die Licht-

---

[1]) R. J. Strutt, Proc. Roy. Soc. London, Serie A. 88, 539—49. B. 47, 420, 1049, 2283—2284 [1914].

erscheinung besonders intensiv und von gelblicher Farbe, während sonst immer ein bläuliches Phosphorescieren beobachtet wurde.

Es wurden auch noch andere Diazoverbindungen untersucht, ob sie beim Verpuffen aufleuchten. Ditolyldiazomethan verhält sich ganz genau wie Diphenyldiazomethan. Beim Diphenylendiazomethan tritt die Verpuffung viel rascher und unvermuteter ein. Es ist nur einen Moment ein rötliches Flämmchen zu beobachten. Diazodesoxybenzoin leuchtet nicht auf, ebenfalls nicht Diazoessigsäure-äthylester beim Überhitzen im Reagensglase; dagegen beobachtet man bei der Explosion des Diazoessigsäure-methylesters, der zum Unterschiede vom Diazoessigsäure-äthylester heftig explodiert, ein schwach bläuliches Licht.

Endlich gibt Curtius[1]) an, daß die Explosion der Stickstoffwasserstoffsäure unter blendender Lichterscheinung vor sich geht. Dasselbe beobachtete Staudinger[2]) bei der Explosion von Diazomethan.

Diphenyl-diazomethan und Sauerstoff.

Beim Durchleiten von Sauerstoff durch eine Diazolösung in Benzol ist nach 6 Tagen noch keine Entfärbung wahrzunehmen. Das Diphenyldiazomethan ist also sicher nicht stark autoxydabel. Beim Belichten einer Lösung von Diphenyldiazomethan in Benzol im Quarzglasrohr mit ultraviolettem Licht tritt sehr schnell Stickstoffabspaltung ein, und es bildet sich Ketazin. Leitet man gleichzeitig Sauerstoff durch, so entsteht neben dem Ketazin Benzophenon, und zwar wurden aus 3 g Diphenyldiazomethan in 10 ccm Benzol nach 36-stündigem Belichten unter Durchleiten von Sauerstoff 1.4 g Ketazin und 0.4 g Benzophenon isoliert.

Einwirkung von Kohlenmonoxyd.

In gleicher Weise wurde versucht, ob sich Kohlenmonoxyd an das Diphenylmethylen im Entstehungszustande anlagern ließe. Dabei sollte Diphenylketen entstehen, das man durch Überführen in Diphenylacetanilid nachweisen könnte. Eine benzolische Lösung von Diphenyldiazomethan mit einem geringen Anilinzusatze wurde im Quarzglasrohr unter fortwährendem Durchleiten von Kohlenmonoxyd während 85 Stunden mit der Quecksilberdampflampe belichtet. Beim Aufarbeiten konnte nur Ketazin, aber kein Diphenylacetanilid nachgewiesen werden.

Endlich wurde noch Kohlenmonoxyd über festes Diphenyldiazomethan geleitet und dieses in kleinen Portionen zur Explosion gebracht, und nachher das Reaktionsprodukt in Äther aufgenommen

---

[1]) B. 23, 3027 [1890]; J. pr. [2] 43, 207. [2]) B. 45, 501 [1912].

und Wasser zugesetzt. Es konnte aber keine Diphenylessigsäure nachgewiesen werden. Ebenso erfolgte mit Nickelcarbonyl keine Umsetzung.

Diphenyl-diazomethan + Alkohole, Amine und Säuren.

Mit Alkohol reagiert Diphenyldiazomethan sehr langsam. Es läßt sich z. B. aus Methyl- und Äthylalkohol beim raschen Arbeiten unverändert umkrystallisieren, und erst nach längerem Kochen tritt Zersetzung unter Ketazinbildung und Entstehen von Benzhydroläther[1]) ein.

Aus 5 g Diphenyldiazomethan wurden nach 4-stündigem Kochen in 50 ccm absolutem Alkohol 2.8 g Ketazin und 1.8 g Benzhydroläther erhalten.

Mit Phenol setzt sich Diphenyldiazomethan ziemlich lebhaft unter Erwärmung und Entfärbung um. Bei größeren Mengen kann die Reaktion unter Verpuffen verlaufen. Bei Anwendung von einem Phenolüberschuß wurde Ketazin nicht nachgewiesen, wohl aber ein dickes Öl erhalten, das wahrscheinlich Benzhydrolphenyläther darstellt.

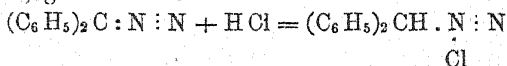
Mit organischen Säuren wie z. B. Essigsäure, reagiert Diphenyldiazomethan in unverdünntem Zustande sehr lebhaft, in verdünnter Lösung langsamer. Mit Benzoesäure in Äther wurde der Benzoesäure-benzhydrylester (Schmp. 89°)[2]) in 92% Ausbeute erhalten.

Alkoholische Lösungen von Ammoniak, ebenso von Anilin wirken bei gewöhnlicher Temperatur auf Diphenyldiazomethan äußerst langsam ein.

5 g Diphenyldiazomethan wurden mit 10 g Anilin (fünffacher Überschuß) auf dem Wasserbad erwärmt. Nach 1½ Stunden wird die entfärbte Lösung aufgearbeitet und das ölige Diphenylmethylanilin als Chlorhydrat (Schmp. 194°)[3]) charakterisiert.

IV. Diphenyl-diazomethan und Salzsäure.

Starke anorganische Säuren wirken momentan, auch in verdünnter Lösung, auf Diphenyldiazomethan ein. Es wurden Versuche über die Einwirkung von Salzsäure auf Diphenyldiazomethan bei tiefer Temperatur vorgenommen, in der Hoffnung, daß sich vielleicht unter diesen Bedingungen das primäre Reaktionsprodukt, ein aliphatisches Diazoniumsalz, gewinnen ließe:

$$(C_6H_5)_2C:N:N + HCl = (C_6H_5)_2CH.\underset{\displaystyle Cl}{N}:N$$

[1]) Linnemann, A. 133, 17 (Sdp. 278°).

[2]) Linnemann, A. 133, 20.

[3]) M. Busch, B. 37, 2693 [1904]; 38, 1767 [1905]; 40, 2097 [1907].

Es wurde bei —80° sowohl eine ätherische Lösung von HCl zu Diphenyldiazomethan zugegossen, wie auch Salzsäuregas in Diphenyldiazomethanlösung eingeleitet. In beiden Fällen scheidet sich eine geringe Menge eines weißen Niederschlags aus, der aus Ketazin besteht. Im Äther bleibt als Hauptprodukt Diphenyl-chlor-methan, das bei 168° und 20 mm Druck als farbloses Öl destilliert.

Das aliphatische Diazoniumsalz ist also auch bei dieser Temperatur nicht beständig.

Diphenyl-diazomethan + Schwefelkohlenstoff und Anilin: $(C_6H_5)_2CH.S.CS.NH.C_6H_5$.

3 g Diphenyldiazomethan mit 1.5 g Anilin werden in 15 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst und unter Chlorcalcium-Verschluß stehen gelassen. Schon nach einer Stunde hat sich die Lösung unter Gasentwicklung vollkommen entfärbt, und es scheidet sich ein dicker Brei von farblosen Krystallen ab.

Ausbeute 4.0 g = 78% der Theorie. Aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisiert und mit Petroläther gewaschen, schmilzt der Dithiocarbanilsäure-benzhydrylester bei 129—130°.

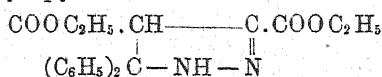
0.1909 g Sbst.: 0.4980 g CO_2, 0.0875 g H_2O. — 0.2824 g Sbst.: 11.15 ccm N (21°, 721 mm).

$C_{20}H_{17}NS_2$. Ber. C 71.58, H 5.11, N 4.18.
Gef. » 71.15, » 5.13, » 4.35.

Einwirkung von Körpern mit Doppelbindungen.

Äthylenverbindungen wirken im allgemeinen in der Kälte langsam oder gar nicht auf Diphenyldiazomethan ein. Rein und unverdünnt reagiert Fumarsäureäthylester lebhaft, während Benzalmalonester, Crotonsäureester und Zimtsäureäthylester erst nach acht Tagen eine Entfärbung bewirken. Gar nicht in Reaktion treten Diphenyläthylen, Isopren, Methylisopren, Mesityloxyd, Tetrahydrobenzol, ebenso Naphthalin in konzentrierter ätherischer Lösung.

5.5-Diphenyl-pyrazolin-3.4-dicarbonsäureäthylester,

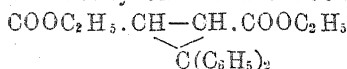
$$\begin{array}{l} COOC_2H_5.CH\text{———}C.COOC_2H_5 \\ \qquad\qquad | \qquad\qquad \| \\ (C_6H_5)_2C\text{—}NH\text{—}N \end{array}$$

Zu 2.6 g Fumarsäurediäthylester in 10 ccm absolutem Äther werden 3 g festes Diphenyldiazomethan zugegeben. Ohne merkliche Gasentwicklung tritt über Nacht Entfärbung der Lösung ein, und es scheidet sich das Anlagerungsprodukt in farblosen Tafeln aus. In der Kälte löst es sich in Alkohol, Äther, Essigester schwer, etwas leichter

in Benzol, in der Hitze dagegen leicht. Aus Äthylalkohol umkrystallisiert, schmilzt der Körper bei 137—138°. Ausbeute 4.8 g = 86% der Theorie.

0.2266 g Sbst.: 0.5714 g CO_2, 0.1227 g H_2O. — 0.2783 g Sbst.: 20.01 ccm N (18°, 733 mm).

$C_{21}H_{22}O_4N_2$. Ber. C 68.81, H 6.05, N 7.65.
Gef. » 68.77, » 6.01, » 7.96.

1.1-Diphenyl-trimethylen-2.3-dicarbonsäureester[1]),

$$COOC_2H_5.CH—CH.COOC_2H_5$$
$$C(C_6H_5)_2$$

Das vorstehend beschriebene Pyrazolinderivat schmilzt unzersetzt, bei 190—200° tritt aber ziemlich lebhafte Stickstoffabspaltung ein; sie erfolgt quantitativ, wie durch Auffangen des abgespaltenen Stickstoffs in einem Azotometer festgestellt wurde.

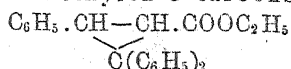
0.7628 g Sbst.: 53.8 ccm N (18°, 718 mm).
Ber. N 7.65. Gef. N. 7.73.

Der nach der Zersetzung resultierende Diphenyltrimethylendicarbonsäureester wurde aus Äthylalkohol umkrystallisiert. Farblose Krystalle vom Schmp. 181°.

0.2079 g Sbst.: 0.5682 g CO_2, 0.1211 g H_2O.

$C_{21}H_{22}O_4$. Ber. C 74.56, H 6.51, O 18.93.
Gef. » 74.49, » 6.51, —

1.1.2-Triphenyl-trimethylen-3-carbonsäureäthylester[1]),

$$C_6H_5.CH—CH.COOC_2H_5$$
$$C(C_6H_5)_2$$

Zimtsäureester und Diphenyldiazomethan reagieren auch unverdünnt äußerst langsam miteinander; nach 2-wöchigem Stehen ist die Farbe des Diphenyldiazomethans noch nicht verschwunden, nach 2-monatigem Stehen ist ein farbloser Sirup entstanden, der nicht zum Krystallisieren zu bringen war. Es wurde deshalb einige Zeit auf dem Wasserbade bis zur Beendigung der Stickstoffabspaltung erhitzt, das Reaktionsprodukt dann aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhielt so obiges Trimethylenderivat in farblosen Krystallen vom Schmp. 93°.

0.1921 g Sbst.: 0.5918 g CO_2, 0.1129 g H_2O.

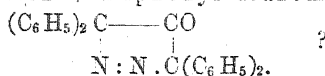
$C_{24}H_{22}O_2$. Ber. C 84.22, H 6.43, O 9.35.
Gef. » 83.99, » 6.57, —

Beim Verseifen erhält man die entsprechende Säure, die bei 192° schmilzt und deren alkalische Lösung gegen Kaliumpermanganat beständig ist.

---

[1]) Nach Versuchen von Hrn. cand. chem. Brenner.

Diphenyl-keten + Diphenyl-diazomethan:

$$\begin{array}{l}(C_6H_5)_2C\text{——}CO \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad N:N.C(C_6H_5)_2.\end{array} \quad ?$$

Beide Körper reagieren unverdünnt momentan unter starker Erwärmung mit einander. Die Verbindungen wurden deshalb in absoluter ätherischer Lösung, natürlich in Kohlensäure-Atmosphäre, mit einander in Reaktion gebracht; nach mehrstündigem Stehen scheidet sich das Reaktionsprodukt in gelben Krystallen aus; durch Umkrystallisieren aus Äther oder Benzol wurde es in tiefgelben Krystallen vom Schmp. 136° erhalten. Die Farbe dürfte für obige Formel sprechen. Das isomere Produkt müßte tiefer gefärbt sein.

0.2721 g Sbst.: 0.8331 g CO_2, 0.1280 g H_2O. — 0.2241 g Sbst.: 14.80 ccm N (16°, 729 mm).

$C_{27}H_{20}ON_2$. Ber. C 83.47, H 5.19, N 7.22.
Gef. » 83.48, » 5.23, » 7.34.

Um aus dem Pyrazolonderivat das Tetraphenylketotrimethylen herzustellen, wurde 1 g des Produktes in 10 ccm Benzol 6 Stunden im Bombenrohr auf 150° erhitzt. Im Bombenrohr ist kein Druck. Aus der orangefarbigen Lösung konnte ein krystallisierter Körper nicht erhalten werden, sondern nur stickstoffhaltige Schmieren. Die Stickstoffabspaltung tritt also hier nicht leicht ein.

Beim trocknen Erhitzen verpufft die Substanz schwach, und es bildet sich ein braunes Harz, das im Dunkeln rötlichgelb leuchtet. Selbst nach Monaten kann das Leuchten durch gelindes Anwärmen in derselben Intensität wieder hervorgerufen werden. Durch längeres, hohes Erhitzen wird der Körper zersetzt und zeigt die Erscheinung nicht mehr.

Um das Zersetzungsprodukt zu erhalten, wurden weitere 0.9 g in Kohlensäure-Atmosphäre im Vakuum zersetzt. Die Hauptmenge blieb als braunes Harz zurück, eine geringe Menge einer rötlichen Flüssigkeit ging über, die aber nicht identifiziert werden konnte. Tetraphenyläthylen entsteht nicht. Auch nicht, wenn man eine geringe Menge im Reagensglase für sich erhitzt. Ebensowenig konnte die Bildung von Diphenylketen nachgewiesen werden.

Diphenyl-diazomethan und Säurechloride.

Diphenyl-diazomethan und Phosgen.

10 g Diphenyldiazomethan in 10 ccm niedrigsiedendem Petroläther werden in einem Bombenrohr unter Kühlung mit 5 ccm flüssigem Phosgen versetzt. Nach 30-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur ist die Diazolösung entfärbt; nach Öffnen der Bombenröhre, in der ein starker Druck herrscht, und nach Absaugen des überschüssigen

Phosgens erstarrt der Rückstand; das so erhaltene Diphenyl-chlor-essigsäurechlorid wurde durch Schmelzpunkt und Mischprobe identifiziert. Ausbeute 12.5 g. — 92% der Theorie.

Läßt man Phosgen ohne Lösungsmittel auf Diphenyldiazomethan einwirken, so erhält man merkwürdigerweise schmierige Produkte, die nur geringe Mengen Diphenylchloressigsäurechlorid enthalten. Diphenylchloressigsäurechlorid selbst wirkt, wie festgestellt wurde, auf Diphenyldiazomethan nicht ein. Ebenso setzt sich Phosgen mit Benzophenonketazin nicht um.

Diphenyl-diazomethan und Oxalylchlorid.

In einem Bromierungskolben werden zu einer Lösung von 6.5 g Oxalylchlorid in 100 ccm niedrigsiedendem Petroläther unter Feuchtigkeitsausschluß und Kühlung mit Kältemischung während 1½ Stunden 10 g Diphenyldiazomethan in ebenfalls 100 ccm Petroläther zutropfen gelassen. Anfangs erfolgt die Reaktion lebhaft unter sofortiger Entfärbung, dann langsamer, so daß erst nach einigem Stehen die Farbe des Diphenyldiazomethans verschwindet.

Zum Aufarbeiten wird die gelb gefärbte Lösung durch Absaugen vom Lösungsmittel befreit, es bleiben 13 g eines zähen, bräunlichen Öles. Beim Versuch, das Diphenyl-chlor-brenztraubensäurechlorid durch Destillation im Vakuum[1]) zu isolieren, tritt Zersetzung ein, und es destilliert Diphenylchloressigsäurechlorid über. Ausbeute 7.8 g. Das Chlorid ist nicht ganz rein, sondern möglicherweise durch etwas Diphenyl-dichlor-methan verunreinigt[2]).

Um das Diphenylchlorbrenztraubensäurechlorid als primäres Reaktionsprodukt zu charakterisieren, wurde es bei einem weiteren Versuch in das Anilid verwandelt, das, aus Benzol umkrystallisiert, i[n] schönen, weißen Nadeln vom Schmelzpunkte 132—133° erhalten wir[d]. Das Produkt krystallisiert mit einem Molekül Krystallbenzol.

1.4453 g verlieren nach 3 stündigem Erhitzen auf 100° im Vakuum v[on] 9 mm 0.2612 g an Gewicht. Berechnet für 1 Mol. = 0.2638 g Benzol.

Zur Analyse wurde das so vorbereitete Produkt verwendet.

0.2872 g Sbst.: 0.7611 g CO_2, 0.1257 g H_2O. — 0.3617 g Sbst.: 13.02 ccm N (20°, 719 mm).

$C_{21}H_{16}O_2NCl$. Ber. C 72.08, H 4.61, N 4.00.
Gef. » 72.27, » 4.86, » 3.87.

Es wurde weiter versucht, den Diphenylchlorbrenztraubensäuremethylester herzustellen und zu isolieren. Derselbe zersetzt sich aber

---

[1]) Auch im Hochvakuum wird Diphenylchlorbrenztraubensäurechlorid zersetzt.

[2]) Über die Zersetzung von Diphenylchloressigsäurechlorid unter Kohle[n]oxyd-Abspaltung vergl. Staudinger, A. 356, 72.

bei der Destillation im Hochvakuum und konnte nicht rein erhalten werden.

Diphenyl-diazomethan und andere Säurechloride.

Benzoylchlorid wirkt auf Diphenyldiazomethan auch in reinem Zustand nicht ein. Nach eintägigem Stehen hat sich ein Gemisch von Tetraphenyläthylen und Ketazin gebildet, ohne daß das Benzoylchlorid in Reaktion getreten wäre.

Chlorkohlensäureester reagiert ebenfalls nicht mit Diphenyl-diazomethan; auch nicht bei längerem Stehen. Beim Erwärmen bildet sich Ketazin; man sollte Diphenylchloressigester erwarten.

Thionylchlorid setzt sich in der Kälte langsam mit Diphenyl-diazomethan in Petrolätherlösung um, wobei sich Schwefeldioxyd entwickelt. Nach mehrstündigem Stehen ist die Flüssigkeit entfärbt. Destilliert man nach Absaugen des Petroläthers das zurückbleibende Diphenyl-dichlor-methan im absoluten Vakuum, so erhält man ein farbloses Destillat, Sdp. 124—127°, Ausbeute 19 g aus 19.4 g. Bei einem Druck von 16 mm destilliert das Chlorid bei 160—162°, dabei tritt teilweise Umsetzung desselben mit Schwefel ein, so daß das Destillat von beigemengtem Thiobenzophenon blau gefärbt ist.

Sulfurylchlorid wirkt äußerst heftig auf Diphenyldiazomethan, so daß man unter starker Kühlung und Verdünnung arbeiten muß. Unter Stickstoff- und Schwefeldioxyd-Abspaltung entsteht quantitativ Diphenyldichlormethan.

Schwefelchlorür und Nitrosylchlorid endlich setzen sich lebhaft mit Diphenyldiazomethan um, die Reaktion wird noch weiter untersucht.

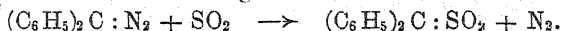
201. H. Staudinger und F. Pfenninger: Über die Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Diphenyl-diazomethan[1]).

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Techn. Hochschule Zürich.]

(Eingegangen am 27. Juni 1916.)

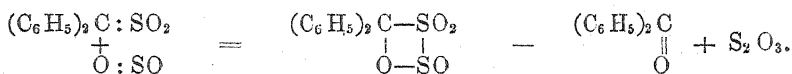
Diphenyldiazomethan setzt sich mit Schwefeldioxyd lebhaft unter Stickstoffabspaltung um. Wir hofften, daß dabei das Diphenylsulfen entstehe, der erste Vertreter einer bisher noch unbekannten Körperklasse, die sicher viel Beziehungen zu den Ketenen aufweisen müßte[2]):

$$(C_6H_5)_2C:N_2 + SO_2 \longrightarrow (C_6H_5)_2C:SO_2 + N_2.$$

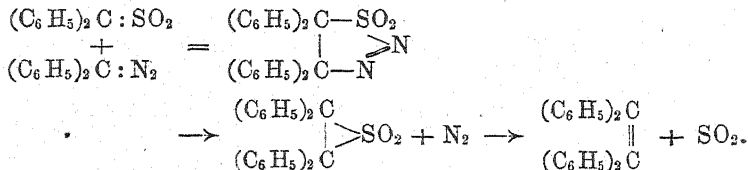
---

[1]) Über aliphatische Diazoverbindungen. 8. Mitteilung. Vorläufige Mitteilung, vergl. Ch. Z. 1914, 758.

[2]) Vergl. die Versuche von Wedekind und Schenk zur Darstellung eines Sulfens, B. 44, 198 [1911].

Dieses Produkt haben wir bisher nicht erhalten können. Die Reaktion führt zu merkwürdig verschiedenen Ergebnissen, wenn man Diphenyldiazomethan mit einem Überschuß von Schwefeldioxyd reagieren läßt, oder wenn man Schwefeldioxyd mit überschüssigem Diphenyldiazomethan zur Reaktion bringt. Im ersten Fall erhält man Benzophenon und Stickstoff neben etwas Schwefel. Diese Benzophenonbildung kann folgendermaßen erklärt werden: das primär entstehende Sulfen tritt mit Schwefeldioxyd unter Vierringbildung in Reaktion [1]), unter Vierringspaltung entsteht Benzophenon und ein Schwefelsesquioxyd S_2O_3 [2]), das nicht zu fassen ist, da es sich wohl in Schwefel und Schwefeldioxyd zersetzt:

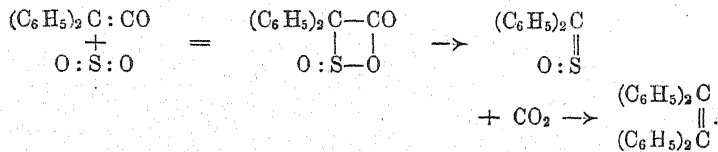
$$\begin{array}{c}(C_6H_5)_2C:SO_2\\+\\O:SO\end{array} = \begin{array}{c}(C_6H_5)_2C-SO_2\\|\quad\;|\\O-SO\end{array} = \begin{array}{c}(C_6H_5)_2C\\\|\\O\end{array} + S_2O_3.$$

Im zweiten Fall, also bei Gegenwart von überschüssigem Diphenyldiazomethan, lagert sich dieses an das Sulfen an; das primäre Anlagerungsprodukt ist unbeständig und geht unter Stickstoffabspaltung in ein Ringsulfon über. Die Konstitution dieses Ringsulfons geht daraus hervor, daß es beim Erhitzen außerordentlich leicht unter Schwefeldioxyd-Abspaltung in Tetraphenyl-äthylen zerfällt [3]):

$$\begin{array}{c}(C_6H_5)_2C:SO_2\\+\\(C_6H_5)_2C:N_2\end{array} = \begin{array}{l}(C_6H_5)_2C-SO_2\\\quad\quad\;|\quad\;\;>N\\(C_6H_5)_2C-N\end{array}$$

$$\longrightarrow \begin{array}{c}(C_6H_5)_2C\\|\\(C_6H_5)_2C\end{array}\!>SO_2 + N_2 \longrightarrow \begin{array}{c}(C_6H_5)_2C\\\|\\(C_6H_5)_2C\end{array} + SO_2.$$

Die Reaktion ist mit der Umsetzung von Diphenyldiazomethan und Thiobenzophenon zu vergleichen, über die in einer anderen Ar-

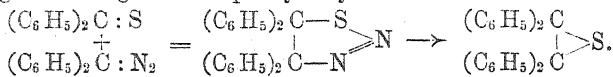
---

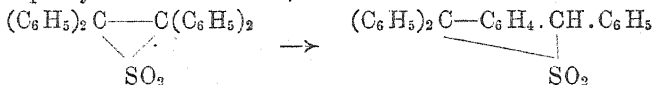
[1]) Analog sollte aus Diphenylketen und Schwefeldioxyd Benzophenon entstehen. Hier tritt die Umsetzung anders ein; bei tiefer Temperatur erfolgt keine Einwirkung, bei höherer bildet sich neben schwefelhaltigen Körpern Tetraphenyl-äthylen:

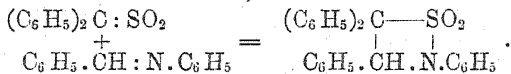
$$\begin{array}{c}(C_6H_5)_2C:CO\\+\\O:S:O\end{array} = \begin{array}{c}(C_6H_5)_2C-CO\\|\quad\;|\\O:S-O\end{array} \longrightarrow \begin{array}{c}(C_6H_5)_2C\\\|\\O:S\end{array} + CO_2 \longrightarrow \begin{array}{c}(C_6H_5)_2C\\\|\\(C_6H_5)_2C\end{array}.$$

[2]) Ein blaues S_2O_3 entsteht bekanntlich aus Schwefeltrioxyd und Schwefel. Hier wurde die blaue Farbe nie beobachtet. Das obige S_2O_3 ist auch sicher anders konstituiert.

[3]) Über ein aliphatisches Äthylensulfon vergl. Troeger, J. pr. [2] 56, 451.

beit berichtet wird. Das Tetraphenyläthylensulfid zerfällt beim Erhitzen ganz analog in Tetraphenyläthylen + Schwefel:

$$\begin{matrix}(C_6H_5)_2C:S \\ + \\ (C_6H_5)_2C:N_2\end{matrix} = \begin{matrix}(C_6H_5)_2C-S \\ | \\ (C_6H_5)_2C-N\end{matrix}\!\!>\!N \longrightarrow \begin{matrix}(C_6H_5)_2C \\ | \\ (C_6H_5)_2C\end{matrix}\!\!>\!S.$$

Das Ringsulfon setzt sich mit überschüssigem SO_2 nicht um, so daß es als Zwischenprodukt der Benzophenonbildung nicht in Betracht kommen kann. Dieses primäre, unbeständige Ringsulfon verwandelt sich aber beim Erhitzen mit indifferenten Lösungsmitteln in ein neues, beständigeres Sulfon, das zum Unterschied von dem ersten Körper gelb ist. Mit Methylalkohol oder Eisessig dagegen bildet sich ein weißes Sulfon, das am beständigsten ist und das auch aus dem gelben Sulfon erhalten werden kann. Beide Sulfone verlieren beim Erhitzen Schwefeldioxyd und gehen in einen dem Tetraphenyläthylen isomeren Kohlenwasserstoff über, dessen Konstitution, wie auch die der sekundären Sulfone, noch nicht aufgeklärt ist. Die Bildung dieser Sulfone wird wahrscheinlich durch die Unbeständigkeit des 3-Ringes veranlaßt und besteht wohl in einer Ringerweiterung. Dabei ist eine Reaktion ähnlich der Umlagerung des Hexaphenyläthans zum Benzhydryltetraphenylmethan denkbar[1]):

$$\begin{matrix}(C_6H_5)_2C\text{——}C(C_6H_5)_2 \\ \diagdown\ \diagup \\ SO_2\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}(C_6H_5)_2C-C_6H_4.CH.C_6H_5 \\ \text{—————}| \\ SO_2\end{matrix}$$

Um die Annahme, daß bei der Umsetzung zwischen Diphenyldiazomethan und Schwefeldioxyd primär ein Sulfen entsteht, zu bestätigen, wurde die Reaktion bei Gegenwart von Schiffschen Basen vorgenommen, die mit dem Sulfen unter Bildung von Körpern reagieren sollten, welche den β-Lactamen, den Reaktionsprodukten aus Ketenen und Schiffschen Basen, an die Seite zu stellen wären:

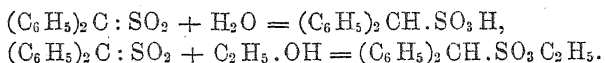
$$\begin{matrix}(C_6H_5)_2C:SO_2 \\ + \\ C_6H_5.CH:N.C_6H_5\end{matrix} = \begin{matrix}(C_6H_5)_2C\text{——}SO_2 \\ |\qquad\quad | \\ C_6H_5.CH.N.C_6H_5\end{matrix}.$$

Diese Schiffschen Basen setzen sich weder mit Diphenyldiazomethan, noch mit Schwefeldioxyd[2]) in reinem Zustand um. Man er-

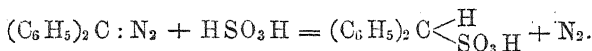
[1]) Gomberg, B. 35, 3914 [1902]; Tschitschibabin, B. 37, 4709 [1904].

[2]) Über die Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Benzylidenanilin liegt eine größere Arbeit von Eibner, A. 316, 138, vor, der nachweist, daß Benzylidenanilin mit schwefliger Säure sich umsetzt, unter Bildung eines bei 125° schmelzenden, weißen Körpers von der empirischen Zusammensetzung $C_{19}H_{18}N_2SO_2$. Dieser Körper kann natürlich nur bei Gegenwart von Wasser entstehen, was Eibner nicht ausdrücklich angibt. Sorgfältig getrocknetes Schwefeldioxyd reagiert mit Benzylidenanilin in absolut-ätherischer Lösung nicht. Wenn Feuchtigkeit nicht vollständig ausgeschlossen ist, tritt Trübung ein; setzt man Wasser zu, so bekommt man den Eibnerschen Körper.

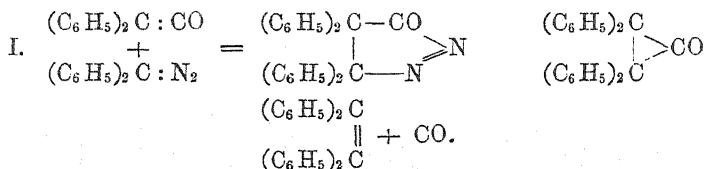
hält auch neue Reaktionsprodukte, welche komplizierter zusammengesetzt sind und deren Konstitution nicht aufgeklärt wurde.

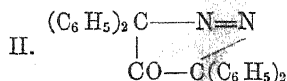
Endlich wurde Schwefeldioxyd auf Diphenyldiazomethan bei Gegenwart von Alkohol und Wasser einwirken gelassen und so Diphenylmethan-sulfonsäureester resp. Diphenylmethan-sulfonsäure erhalten, Reaktionsprodukte, deren Entstehen man auf eine Anlagerung von Alkohol resp. Wasser an das primäre Sulfen zurückführen könnte:

$$(C_6H_5)_2C:SO_2 + H_2O = (C_6H_5)_2CH.SO_3H,$$
$$(C_6H_5)_2C:SO_2 + C_2H_5.OH = (C_6H_5)_2CH.SO_3C_2H_5.$$

Diese Reaktion ist allerdings für primäre Sulfenbildung nicht beweisend, da auch die Reaktion im Sinne folgender Gleichung vor sich gegangen sein könnte:

$$(C_6H_5)_2C:N_2 + HSO_3H = (C_6H_5)_2C\Big<{}^{H}_{SO_3H} + N_2.$$

Analog der Ringsulfonbildung sollte endlich die Reaktion zwischen Diphenylketen und Diphenyldiazomethan verlaufen und zu einem bisher unbekannten Ketotrimethylenderivat führen:

$$\text{I.}\quad \begin{matrix}(C_6H_5)_2C:CO\\ +\\ (C_6H_5)_2C:N_2\end{matrix} = \begin{matrix}(C_6H_5)_2C-CO\\ |\qquad\quad >N\\ (C_6H_5)_2C-N\end{matrix} \qquad \begin{matrix}(C_6H_5)_2C\\ |>CO\\ (C_6H_5)_2C\end{matrix}$$

$$\begin{matrix}(C_6H_5)_2C\\ \| \\ (C_6H_5)_2C\end{matrix} + CO.$$

Die Reaktion zwischen beiden Körpern findet leicht statt; das primäre stickstoffhaltige Anlagerungsprodukt verliert aber beim Erhitzen weder seinen Stickstoff, noch geht es bei höherem Erhitzen unter Abspaltung von Stickstoff und Kohlenoxyd in Tetraphenyläthylen über, so daß das Produkt wahrscheinlich nicht Konstitutionsformel I, sondern Formel II besitzt:

$$\text{II.}\quad \begin{matrix}(C_6H_5)_2C-N=N\\ |\qquad\qquad /\\ CO-C(C_6H_5)_2\end{matrix}$$

Auch Diazo-desoxybenzoin und Schwefeldioxyd setzen sich mit einander um, dabei wurde unter anderem ein Reaktionsprodukt erhalten von der Zusammensetzung 1-Phenylbenzoylmethylen + 2-Schwefeldioxyd. Die Untersuchung der Umsetzung von SO_2 mit anderen Diazokörpern muß noch fortgesetzt werden.

Experimenteller Teil.

Diphenyl-diazomethan und Schwefeldioxyd.

Läßt man eine ätherische oder petrolätherische Lösung von Diphenyldiazomethan in eine konzentrierte ätherische Schwefeldioxyd-

lösung laufen, so findet fast momentan, auch bei —20°, unter Stickstoffentwicklung Reaktion unter Entfärbung statt. Leitet man umgekehrt in eine Diphenyldiazomethanlösung Schwefeldioxyd ein, so bleibt die Farbe kurze Zeit bestehen, sehr bald aber tritt ebenfalls Entfärbung ein. In beiden Fällen wird annähernd quantitativ Stickstoff abgespalten, wie folgende Versuche zeigen.

In einem Reagensrohr mit Ansatz wurden 0.45 g Diphenyldiazomethan in wenig Brombenzol gelöst; nach Verdrängen der Luft durch Kohlensäure wird unter Kühlung mit Kältemischung Schwefeldioxyd eingeleitet und der abgespaltene Stickstoff im Azotometer aufgefangen. Erhalten 54.6 ccm Stickstoff bei 22° und 724 mm. Ber. 51.96 ccm Stickstoff, gef. 48.14 ccm bei 0° und 760 mm.

Der umgekehrte Versuch, wobei man eine Diphenyldiazomethan-Lösung in Brombenzol zu flüssigem Schwefeldioxyd zutropfen ließ, hatte folgendes Ergebnis: Aus 0.40 g Diphenyldiazomethan erhalten 51.7 ccm Stickstoff bei 23° und 720 mm. Ber. 46.19 ccm Stickstoff, gef. 45.17 ccm bei 0° und 760 mm.

Einwirkung von Diphenyl-diazomethan auf Schwefeldioxyd.

Läßt man Lösungen von Diphenyldiazomethan in Äther oder Brombenzol in flüssiges Schwefeldioxyd eintropfen, so wird bis zu 90 % der berechneten Menge Benzophenon erhalten. Destilliert man das Benzophenon direkt im Vakuum ab, so ist es durch Thiobenzophenon verunreinigt, das durch Umsetzung des Benzophenons mit schwefelhaltigen Produkten, event. Zersetzungsprodukten des S_2O_3 entsteht[1]). Arbeitet man dagegen, ohne zu destillieren, durch Umkrystallisieren aus Petroläther auf, so erhält man ein farbloses Präparat.

Um Schwefelsesquioxyd, das man als Nebenprodukt hätte erhalten sollen, nachzuweisen und event. zu isolieren, diente folgender Versuch:

In einem Reagensglas mit Ansatz wurden bei —80° 15 ccm schweflige Säure verflüssigt. Unter fortwährendem Durchleiten von Kohlensäure, um die Autoxydation eines eventuell empfindlichen Schwefeloxydes zu vermeiden, setzte man nach und nach in kleinen Portionen 6.5 g festes Diphenyldiazomethan zu, wobei jedesmal unter Entfärbung eine äußerst lebhafte Reaktion eintrat, die sich bei etwas größeren und kompakten Massen bis zur Explosion steigerte. Bis zu einem Zusatz von ca. 6 g Diphenyldiazomethan bleibt die goldgelbe Lösung klar. Beim weiteren Eintragen scheiden sich gelbliche Flocken ab. Unter Feuchtigkeitsausschluß läßt man die überschüssige, schweflige Säure verdampfen. Der Rückstand wurde mit tiefsiedendem Petroläther ausgezogen und so das gebildete Benzophenon, 4.3 g = 70 % der Theorie, iso-

[1]) Wenn man Benzophenon mit Schwefelpulver erhitzt, tritt diese Thiobenzophenon-Bildung nicht ein.

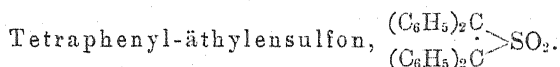
liert. Die zurückbleibende Schmiere wird erst mit Methylalkohol und hierauf mit Eisessig behandelt, wobei wenig Ketazin gefunden wurde. Die Hauptmenge waren Schmieren, die beim Erhitzen nach schwefelhaltigen Produkten rochen. Es blieb ein sehr geringer Teil ungelöst, der sich wie amorpher Schwefel verhielt.

Bei einem anderen Versuch wurden, um die Ausscheidung des festen Körpers im flüssigen Schwefeldioxyd zu vermeiden, in 10 ccm flüssige schweflige Säure bei —80° nur 4.5 g festes Diphenyldiazomethan eingetragen. Es entsteht eine klare, tiefgelb gefärbte Lösung. Beim Aufarbeiten wurden 3.4 g = 83 % Benzophenon erhalten, sonst aber dasselbe Resultat wie beim vorigen Versuch.

Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Diphenyl-diazomethan.

Leitet man in eine Lösung von 10 g Diphenyldiazomethan in 100 ccm niedrigsiedendem Petroläther unter Kühlung mit Kältemischung trocknes Schwefeldioxyd ein, so erfolgt nach kurzer Zeit Zersetzung unter lebhaftem Aufschäumen der Flüssigkeit. Es scheiden sich 8.3 g Krystalle ab, die aus einem Gemisch von Ringsulfon, Tetraphenyläthylen und Ketazin bestehen. In Schwefelkohlenstoff sind die beiden letzteren leicht löslich, so daß man das Ringsulfon isolieren kann. Die Petroläther-Mutterlauge enthält schmierige Produkte, in denen sich geringe Mengen von Benzophenon nachweisen ließen.

Für die Herstellung des Ringsulfons ist es günstig, Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel zu verwenden, wobei man in verdünnter Lösung eine Ausscheidung von fast reinem Ringsulfon erhält, allerdings in schlechter Ausbeute. So wurden aus 10 g Diphenyldiazomethan in 50 ccm Schwefelkohlenstoff im günstigsten Fall 4.5 g rohes Ringsulfon erhalten.

Tetraphenyl-äthylensulfon, $\begin{matrix}(C_6H_5)_2C\\(C_6H_5)_2C\end{matrix}\!>\!SO_2$.

Dieses Ringsulfon ist ein weißes, krystallinisches Pulver, das in organischen Lösungsmitteln in der Kälte unlöslich ist. Bei längerem Stehen mit Eisessig oder Alkohol oder auch beim kurzen Erhitzen wird es, ohne in Lösung zu gehen, in das weiße, sekundäre Sulfon vom Schmp. 173—174° verwandelt. In heißem Schwefelkohlenstoff und Benzol löst sich das Ringsulfon auf; es krystallisiert aber aus diesen Lösungen nicht unverändert, sondern es entsteht das gelbe, sekundäre Sulfon. Beim Kochen mit Wasser endlich wird es glatt in Tetraphenyläthylen und Schwefeldioxyd gespalten, eine Reaktion, die auch in geringem Maße beim Kochen mit Alkohol oder Eisessig eintritt.

Letztere Spaltung erleidet das Ringsulfon auch bei der Zersetzung ohne Lösungsmittel. Beim raschen Erhitzen tritt lebhafte Schwefel-

dioxyd-Abspaltung ein; ein Schmelzpunkt der Substanz kann nicht bestimmt werden; unter allmählicher Abgabe von Schwefeldioxyd schmilzt sie zwischen 210° und 220°, dem Schmelzpunkt des Tetraphenyläthylens, zusammen. Auch beim Stehen tritt dieselbe Zersetzung ein, das Produkt riecht bald nach Schwefeldioxyd; dabei färbt sich die Substanz braun, ohne daß es gelang, das farbige Zwischenprodukt zu isolieren. Ein Umkrystallisieren der Substanz zur Analyse war unmöglich, sie wurde mit Schwefelkohlenstoff verrieben und im Hochvakuum 1/4 Stunde getrocknet.

Die Zersetzung des Ringsulfons in Schwefeldioxyd und Tetraphenyläthylen wurde quantitativ verfolgt. So verlieren 0.4007 g bei 40-stündigem Erhitzen auf 80° bei 10 mm Druck 0.0644 g (ber. 0.0648 g).

0.1407 g Sbst.: 0.4067 g CO_2, 0.0638 g H_2O. — 0.3484 g Sbst.: 0.1904 g $BaSO_4$. — 0.3657 g Sbst.: 0.2054 g $BaSO_4$.

$C_{26}H_{20}SO_2$. Ber. C 78.74, H 5.09, S 8.09.
Gef. » 78.83, » 5.04, » 7.51, 7.72.

Das Molekulargewicht der Substanz konnte nicht bestimmt werden.

Mit flüssigem Schwefeldioxyd reagiert das Ringsulfon nicht; der Versuch wurde ausgeführt, um zu sehen, ob event. das Benzophenon sich aus dem Ringsulfon mit Schwefeldioxyd bildete.

Gelbes, sekundäres Sulfon.

Das gelbe Sulfon wird durch Umkrystallisieren des weißen Ringsulfons aus Benzol oder besser aus Schwefelkohlenstoff in schönen, gelben Nadeln erhalten, die bei 160° unter Zersetzung schmelzen.

In Äther, Petroläther, Essigester und Aceton ist das gelbe Sulfon in der Kälte und Wärme unlöslich, ebenso in kaltem Alkohol und Wasser. Durch 1-tägiges Schütteln mit Alkohol oder durch kurzes Kochen mit Alkohol oder Eisessig geht das gelbe Sulfon ebenfalls in das weiße Sulfon über. Beim langen Kochen mit Eisessig erhält man die schwefelfreien Zersetzungsprodukte des weißen Sulfons. In viel heißem Schwefelkohlenstoff und heißem Benzol ist es mit gelber Farbe löslich und krystallisiert unverändert wieder aus.

Die Aufklärung der Zusammensetzung dieses Körpers machte Schwierigkeiten, da derselbe mit 1 Mol. Krystall-Schwefelkohlenstoff krystallisiert, der durch kurzes Waschen der Krystalle mit Petroläther zum Teil, aber nicht vollständig, entfernt wird. Je nach der Häufigkeit des Auswaschens mit Petroläther erhielt man deshalb verschiedene Analysenwerte.

Ebenso verliert das gelbe Sulfon beim Stehen im Exsiccator in der Kälte einen Teil, aber nie seinen ganzen Krystall-Schwefelkohlenstoff.

Zur Analyse des frisch umkrystallisierten gelben Sulfons wurde der Körper auf Filtrierpapier rasch getrocknet. Er lieferte Werte, die auf das Sulfon mit einem Molekül Schwefelkohlenstoff stimmen.

0.1413 g Sbst.: 0.3577 g CO_2, 0.0542 g H_2O. — 0.3845 g Sbst.: 0.5238 g $BaSO_4$.

$C_{26}H_{20}SO_2 + CS_2$. Ber. C 68.59, H 4.27, S 20.37.
Gef. » 69.04, » 4.29, » 18.71.

Um den Krystall-Schwefelkohlenstoff nachzuweisen, wurde ein frisch dargestelltes, vorgetrocknetes Präparat im Vakuum auf 100° erhitzt und in einer Vorlage, die mit Kohlensäure-Äther-Mischung gekühlt wurde, der Schwefelkohlenstoff kondensiert, der mit Triäthylphosphin nachgewiesen wurde. Um das gelbe Sulfon schwefelkohlenstofffrei zur Analyse zu bringen, wird es am besten im Vakuum bei 100° getrocknet[1]) (Analyse I), oder weniger günstig entfernt man den Schwefelkohlenstoff durch häufiges Waschen mit Petroläther (Analyse II).

I. 0.1518 g Sbst.: 0.4365 g CO_2, 0.0680 g H_2O. — 0.3214 g Sbst.: 0.1834 g $BaSO_4$. — II. 0.1861 g Sbst.: 0.5343 g CO_2, 0.0832 g H_2O. — 0.2201 g Sbst.: 0.1049 g $BaSO_4$.

$C_{26}H_{20}SO_2$. Ber. C 78.74, H 5.09, S 8.09.
I. Gef. » 78.42, » 5.01, » 7.84.
II. » » 78.30, » 5.00, » 6.55.

Molekulargewicht nach der Beckmannschen Siedepunktsmethode.

0.3063 g Sbst. in 19.01 g Chloroform $T_2—T_1$ 0.142°. — 0.5007 g Sbst. in 19.01 g Chloroform $T_2—T_1$ 0.234°.

Mol.-Gew. Ber. 396.23. Gef. 408.5, 405.2.

Das gelbe Sulfon ist viel beständiger als das Ringsulfon und spaltet bei gewöhnlicher Temperatur kein Schwefeldioxyd ab. Bei höherer Temperatur, hauptsächlich beim Erhitzen im Vakuum auf 150—160°, tritt dagegen schon nach kurzer Zeit Schwefeldioxyd-Abspaltung ein, und es bildet sich ein dem Tetraphenyläthylen isomerer Kohlenwasserstoff vom Schmp. 194° aus Benzol, dessen Konstitution noch nicht aufgeklärt wurde.

Durch 3-tägiges Kochen mit Eisessig erhält man ebenfalls unter Schwefeldioxyd-Abspaltung ein Gemisch von diesem und einem bei ca. 245° schmelzenden Körper.

Weißes, sekundäres Sulfon.

Dieses weiße Sulfon läßt sich am besten durch halbtägiges Schütteln des primären Ringsulfons oder des gelben Sulfons mit Methylalkohol in der Kälte darstellen.

5 g reines Ringsulfon werden mit 50 ccm gewöhnlichem Methylalkohol 14 Stunden lang geschüttelt. Es werden 4.5 g eines weißen

[1]) Mit Vorsicht, da sonst auch SO_2 abgespalten wird.

Sulfons gewonnen, das, aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisiert, bei 173—174° unter Zersetzung schmilzt. Die methylalkoholische Mutterlauge enthält schweflige Säure.

Das weiße Sulfon ist in Alkohol in der Kälte und in der Hitze schwer löslich, leicht dagegen in heißem Benzol und Schwefelkohlenstoff. Es ist in der Kälte recht beständig und spaltet erst bei höherer Temperatur, z. B. bei 150—160°, im Vakuum Schwefeldioxyd ab und geht dabei in den bei 194—194.5° schmelzenden, dem Tetraphenyläthylen isomeren Kohlenwasserstoff über.

Diese Zersetzung wurde quantitativ verfolgt.

0.6128 g Ringsulfon verlieren innerhalb 3 Stunden 0.1015 g an Gewicht (ber. 0.0991 g).

0.1927 g Sbst.: 0.5527 g CO_2, 0.0853 g H_2O. — 0.3767 g Sbst.: 0.2277 g $BaSO_4$.

$C_{26}H_{20}SO_2$. Ber. C 78.74, H 5.09, S 8.09.
Gef. » 78.22, » 4.95, » 8.30.

Die Molekulargewichtsbestimmung wurde in siedendem Chloroform ausgeführt.

0.6386 g Sbst. in 16.20 g Chloroform $T_2—T_1$ 0.361°.
Mol.-Gew. Ber. 396.2. Gef. 393.

Kohlenwasserstoff vom Schmp. 195°.

10 g des gelben Sulfons werden 24 Stunden im Vakuum auf 150° erhitzt, das hellgelbe, krystallinische Produkt wird aus heißem Benzol krystallisiert und so 6.5 g statt 8.3 g Kohlenwasserstoff erhalten. Der farblose Körper ist in der Hitze in Benzol leicht löslich, in Eisessig löst er sich mit starker Fluorescenz; er schmilzt bei 194—194.5°.

0.4245 g Sbst.: 1.4652 g CO_2, 0.2334 g H_2O.

$C_{26}H_{20}$. Ber. C 93.93, H 6.07.
Gef. » 94.11, » 6.15.

Molekulargewichtsbestimmung in siedendem Chloroform:

0.2145 g Sbst. in 32.86 g $CHCl_3$ $T_2—T_1$ 0.083°. — 0.5431 g Sbst. in 32.86 g $CHCl_3$ $T_2—T_1$ 0.203°.
Mol.-Gew. Ber. 332.1. Gef. 282.3, 292.3.

Dieser dem Tetraphenyläthylen isomere Kohlenwasserstoff bildet sich auch beim Erhitzen des weißen Ringsulfons; wenn man das gelbe Ringsulfon erhitzt, so entsteht wahrscheinlich primär das weiße Ringsulfon.

Um die Konstitution des Kohlenwasserstoffs aufzuklären, wurde er mit Chromsäure in Eisessig oxydiert, doch gaben die vorläufigen, bisher nicht abgeschlossenen Versuche noch kein Resultat.

Diphenyl-methan-sulfonsäureester, $(C_6H_5)_2CHSO_3R$.

Methylester. In eine Lösung von 10 g Diphenyldiazomethan und 30 ccm absolutem Methylalkohol wird unter Kühlung schweflige Säure eingeleitet, wobei nach kurzer Zeit die Lösung unter Ausscheiden eines weißlichen Niederschlages entfärbt ist. Der Alkohol wird abgesaugt und der Rückstand mit Petroläther behandelt, wobei sich noch mehr desselben Körpers ausscheidet. Gesamtausbeute 6.1 g. In der Petrolätherlösung kann neben Schmieren wenig Benzophenon nachgewiesen werden.

Der Ester wird aus Benzol umkrystallisiert. Schmp. 101°.

0.1755 g Sbst.: 0.4128 g CO_2, 0.0865 g H_2O. — 0.2292 g Sbst.: 0.5387 g CO_2, 0.1100 g H_2O. — 0.1837 g Sbst.: 0.1651 g $BaSO_4$. — 0.2409 g Sbst.: 0.2155 g $BaSO_4$.

$C_{14}H_{14}O_3S$.	Ber.	C 64.08,	H 5.38,	S 12.23.
	Gef.	» 64.15, 64.10,	» 5.48, 5.33,	» 12.35, 12.29.

Äthylester. Ganz analog erhält man bei Anwendung von absolutem Äthylalkohol den Diphenylmethansulfonsäure-äthylester, und zwar aus 11 g Diphenyldiazomethan 10.2 g des bei 71—72° schmelzenden Esters.

Zur Analyse wurde das Produkt aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisiert und mit Petroläther gewaschen.

0.2335 g Sbst.: 0.5571 g CO_2, 0.1219 g H_2O. — 0.3272 g Sbst.: 0.7796 g CO_2, 0.1693 g H_2O. — 0.2484 g Sbst.: 0.2178 g $BaSO_4$. — 0.2866 g Sbst.: 0.2505 g $BaSO_4$.

$C_{15}H_{16}O_3S$.	Ber.	C 65.17,	H 5.84,	S 11.61.
	Gef.	» 65.07, 64.98,	» 5.80, 5.65,	» 12.05, 12.01.

Beim Umkrystallisieren dieser Ester aus wäßrig-alkoholischen Lösungen tritt Verseifung zur Säure ein.

Diphenyl-methan-sulfonsäure.

Die Diphenylmethansulfonsäure kann aus den Estern erhalten werden durch Kochen mit wäßrigem Alkohol. Sie ist spielend in Alkohol und Wasser löslich und krystallisiert nach dem Wegdampfen des Lösungsmittels beim Stehen im Phosphorpentoxyd-Exsiccator aus. Aus Benzol kann sie umkrystallisiert werden, und man erhält sie in farblosen Krystallen, die bei 111—112° unter Zersetzung schmelzen und die nach der Analyse 1 Molekül Krystallwasser enthalten.

Zur Analyse wurde das Präparat bei 50° im Vakuum getrocknet, wobei Wasser nicht abgespalten wird.

0.1210 g Sbst.: 0.2587 g CO_2, 0.0601 g H_2O. — 0.1378 g Sbst.: 0.2955 g CO_2, 0.0659 g H_2O. — 0.2664 g Sbst.: 0.2324 g $BaSO_4$.

$C_{13}H_{12}SO_3 + 1H_2O$.	Ber.	C 58.59,	H 5.29,	S 12.04.
	Gef.	» 58.31, 58.48,	» 5.52, 5.31,	» 11.98.

0.1064 g Säure verbrauchen 3.4 ccm $^{n}/_{10}$-Ba(OH)$_2$. — 0.0705 g Säure verbrauchen 2.3 ccm $^{n}/_{10}$-Ba(OH)$_2$.

Äquivalentgewicht. Ber. 266.18. Gef. 312.9, 306.6.

Die Diphenylmethansulfonsäure ist auch direkt aus Diphenyldiazomethan zu erhalten, wenn man Schwefeldioxyd in ätherischer Lösung bei Gegenwart von Wasser darauf einwirken läßt[1]). Auch bei diesem Versuch tritt sehr rasch Entfärbung des Diphenyldiazomethans ein. Zur Gewinnung der Sulfonsäure wird die ätherische Lösung öfter mit Wasser geschüttelt, wobei sie vollständig in die wäßrige Lösung übergeht, während in Äther die neutralen Produkte, Benzophenon und Schmieren, bleiben. Die wäßrige Lösung wird öfters ausgeäthert, im Vakuum eingedampft und die zurückbleibende Sulfonsäure ist nach dem Umkrystallisieren aus Benzol identisch mit der aus den Estern gewonnenen.

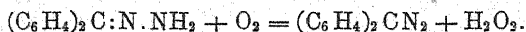
---

202. H. Staudinger und Alice Gaule: Diphenylen-diazomethan[2]).

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Technischen Hochschule Zürich.]

(Eingegangen am 27. Juni 1916.)

Zur Darstellung. Diphenylendiazomethan wurde zuerst von Staudinger und Kupfer[3]) durch Oxydation von Fluorenonhydrazon mit gelbem Quecksilberoxyd dargestellt. Es bot immer einige Schwierigkeit, ein gut wirkendes Quecksilberoxyd zu finden und das fein verteilte Metall aus der Lösung der Diazoverbindung zu entfernen. Daher war es sehr willkommen, als sich eine neue Methode ausarbeiten ließ, nach welcher weit bequemer und billiger oxydiert werden kann. Diphenylendiazomethan entsteht nämlich glatt durch Autoxydation von Fluorenonhydrazon in Gegenwart von Alkali:

$$(C_6H_4)_2C:N.NH_2 + O_2 = (C_6H_4)_2CN_2 + H_2O_2.$$

Es tritt hierbei Wasserstoffsuperoxyd auf, ähnlich wie bei den Autoxydationen von Aldehydhydrazonen zu Osazonen, welche von Biltz[4]) und später von Busch und Dietz[5]) untersucht wurden. Zwischenprodukte nach Art der Peroxyde von Busch und Dietz wurden nicht beobachtet.

---

[1]) Die Reaktion muß noch genauer untersucht werden, da bei einem neuen Versuch in größerer Menge indifferente Körper beobachtet wurden.

[2]) Aliphatische Diazoverbindungen, 9. Mitteilung.

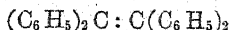
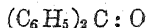
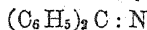
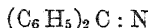
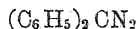
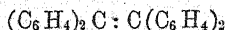
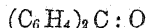
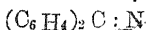
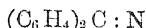
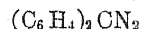
[3]) B. 44, 2207 [1911]. [4]) A. 305, 165; 308, 1; 321, 1; 324, 310.

[5]) B. 47, 3277 [1914].

Die Entdeckung dieser neuen Oxydationsmethode für Hydrazone erweckte die Hoffnung, neue, bisher nicht erhaltene Diazoverbindungen gewinnen zu können. Besonders Tetramethyl-p,p'-diaminodiphenyldiazomethan, welches von Staudinger und Kupfer durch Oxydation mit Quecksilberoxyd nicht dargestellt werden konnte, wäre wegen seiner Farbe von Interesse. Leider wird aber das Hydrazon des Michlerschen Ketons von Sauerstoff in alkalischer Lösung nicht angegriffen.

Ebensowenig reagieren Mesoxalesterhydrazon, Benzophenonhydrazon, *p*-Dimethylbenzophenonhydrazon, *p*-Methylbenzophenonhydrazon und Benzildihydrazon mit Sauerstoff in Gegenwart von Alkalien. Einzig beim Benzilmonohydrazon trat die orange Farbe des Diazodesoxybenzoins auf, allein dieses ließ sich nicht von beigemengten Schmieren trennen.

Zur Herstellung sehr unbeständiger Diazoverbindungen, wie Dimethyl-, Phenyl-, Phenyl-methyl-diazomethan, eignet sich diese Oxydationsmethode nicht, da die Hydrazone, z. B. Acetophenon-hydrazon, schon durch Feuchtigkeit sehr rasch in das entsprechende Ketazin verwandelt werden.

Zur Farbe. Diphenylendiazomethan ist bedeutend heller gefärbt als Diphenyldiazomethan. Das fällt auf; denn vergleicht man entsprechende Verbindungen, welche sich von Benzophenon und vom Fluorenon ableiten, so findet man die letzteren allgemein tiefer als erstere gefärbt[1]).

$(C_6H_5)_2C:C(C_6H_5)_2$ farblos	$(C_6H_4)_2C:C(C_6H_4)_2$ rot
$(C_6H_5)_2C:O$ farblos	$(C_6H_4)_2C:O$ gelb
$(C_6H_5)_2C:N$ $(C_6H_5)_2C:N$ farblos	$(C_6H_4)_2C:N$ $(C_6H_4)_2C:N$ tief blaurot
$(C_6H_5)_2CN_2$ tief blaustichigrot	$(C_6H_4)_2CN_2$ tief orangerot.

Man könnte nun die Annahme machen, daß beim Diphenylendiazomethan eine Farbe zweiter Ordnung[2]) vorläge, dann müßte z. B. das Tetramethyldiaminodiphenyldiazomethan tiefer als Diphenyldiazomethan gefärbt sein, event. blau oder grün.

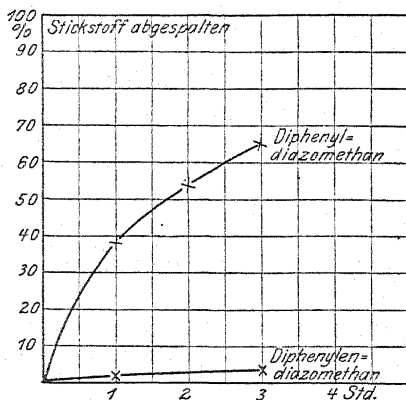
Es ist aber noch eine andere Auffassung möglich. Bei aliphatischen Diazoverbindungen hellen — wie in der einleitenden Arbeit

[1]) Thiofluorenon ist allerdings auch heller farbig als Thiobenzophenon.

[2]) Vergl. Piccard, B. 46, 1843 [1913]; Strauß, B. 46, 2268 [1913].

ausgeführt wird — ungesättigte Gruppen, welche der Diazogruppe benachbart sind, die Farbe auf und machen die Verbindung gegen Säuren beständiger.

Dies trifft offenbar auch bei Einführung der Diphenyl- und der Diphenylengruppe zu: Das Diphenylendiazomethan ist dem ungesättigteren Charakter des Diphenylenrestes[1]) entsprechend nicht nur heller gefärbt, sondern auch weniger zersetzlich als Diphenyldiazomethan.

Nachstehende Kurven veranschaulichen die Geschwindigkeit der Stickstoffabspaltung bei Einwirkung von Essigsäure bei 0° auf verdünnte Lösungen.

Auch dieses Beispiel spricht dafür, daß für die Diazogruppe nicht die Thielesche, sondern die alte Curtiussche Formel: $>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N}$ (mit Doppelpunkt zwischen den N) vorzuziehen ist.

Die Reaktionen. Abgesehen von Unterschieden in der Geschwindigkeit der Reaktionen, wie sie schon oben angedeutet wurden, stimmen die Umsetzungen des Diphenylendiazomethans in ihrem Verlauf mit denjenigen der früher untersuchten aliphatischen Diazoverbindungen — Diazoessigester, der beständiger ist, Diazomethan, Diphenyldiazomethan, die reaktionsfähiger sind —, weitgehend überein. Charakteristisch ist für Diphenylendiazomethan seine Tendenz, allen Stickstoff abzugeben. Beim Kochen der Benzollösung entsteht, wie schon früher beobachtet wurde[2]), der Graebesche Kohlenwasserstoff,

---

[1]) Vergl. Henle, Dissert., München 1902; Thiele und Bruckner, A. **347**, 229 und 290; Thiele, B. **33**, 666 [1900]; Staudinger und Con, A. **384**, 38.

[2]) Staudinger und Kupfer, B. **44**, 2208 [1911].

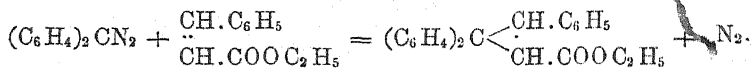
d. h. Di-biphenylen-äthylen, während aus Diphenyldiazomethan unter den gleichen Bedingungen nur ca. die Hälfte des Stickstoffs abgespalten wird und das Azin des Benzophenons zurückbleibt[1]). Der Graebesche Kohlenwasserstoff entsteht ebenfalls fast ausschließlich beim Kochen von Diphenylendiazomethan mit Toluol, Wasser und Alkohol.

Der Fluorenalkohol bildet sich nur in der Kälte, wenn man auf die alkoholische Lösung von Diphenylendiazomethan angesäuertes Wasser einwirken läßt, während Glykolester beim Kochen von Diazoessigester mit Wasser erhalten wurde[2]). Ein Äthyläther, entsprechend den aus Alkohol und Diazoessigester[2]) oder Diphenyldiazomethan dargestellten Verbindungen konnte nicht gewonnen werden.

Glatt und analog den andern Verbindungen der Reihe[3]) verliefen die Reaktionen mit Halogenwasserstoff, mit organischen Säuren, Halogen und Anilin. Die Reaktionsprodukte: Fluorenylacetat, Fluorenylbenzoat, 9-Monochlorfluoren, 9.9-Dibromfluoren, Fluorenylanilin, wurden großenteils in befriedigender Ausbeute erhalten. Ketazin, welches bei den Reaktionen des Diphenyldiazomethans häufig auftritt, konnte hier nur in geringen Mengen nachgewiesen werden; dagegen bildet sich fast überall der Graebesche Kohlenwasserstoff als Nebenprodukt.

Sehr deutlich zeigt sich die Neigung, allen Stickstoff abzuspalten, im Verhalten gegenüber Körpern mit Äthylendoppelbindung. Buchner[4]) und Darapsky[5]) hatten aus Diazoessigester mit ungesättigten Fettsäuren Pyrazolinderivate erhalten, Pechmann[6]) ein solches aus Diazomethan und Fumarsäureester, Pfenninger[7]) aus Diphenyldiazomethan und Fumarester.

Mit Fumarester und Zimtester reagiert Diphenylendiazomethan schon in der Kälte unter Stickstoffabspaltung, und es bilden sich Cyclopropan-Derivate, ohne daß Pyrazolin-Derivate zu isolieren sind:

$$(C_6H_4)_2CN_2 + \begin{matrix} CH.C_6H_5 \\ \ddot{} \\ CH.COOC_2H_5 \end{matrix} = (C_6H_4)_2C\!<\!\begin{matrix} CH.C_6H_5 \\ | \\ CH.COOC_2H_5 \end{matrix} + N_2.$$

Die Cyclopropancarbonester lassen sich zu den entsprechenden Säuren verseifen. Diese sind ebenso wie die einfachen Trimethylencarbonsäuren[8]) gegen Kaliumpermanganat sehr beständig.

---

[1]) Pfenninger, Dissert., Zürich 1915. [2]) Curtius, J. pr. [2] 38, 396.

[3]) Vergl. Curtius, J. pr. [2] 38, 396, für Diazoessigester; Pechmann, B. **28**, 855 [1895], für Diazomethan; Pfenninger, Dissert., Zürich 1915, für Diphenyldiazomethan.

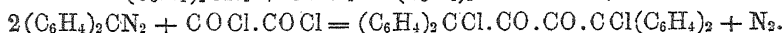
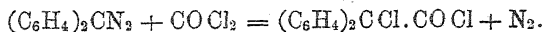
[4]) A. **273**, 222. [5]) B. **43**, 1116 [1910]. [6]) B. **27**, 1890 [1894].

[7]) Dissert., Zürich 1915. [8]) Buchner, A. **284**, 198.

Einzig mit Diphenylketen konnte aus Diphenylendiazomethan ein stickstoffhaltiger Körper gewonnen werden, dessen Konstitution aber noch nicht sicher feststeht.

Organische Säurechloride setzen sich mit Diphenylendiazomethan wie mit Diphenyldiazomethan um. So erhält man mit Phosgen Diphenylen-chlor-essigsäurechlorid, mit Oxalylchlorid Di-biphenylen-dichlor-diacetyl, mit Oxalylbromid Dibiphenylen-dibrom-diacetyl.

$$(C_6H_4)_2CN_2 + COCl_2 = (C_6H_4)_2CCl.COCl + N_2.$$

$$2(C_6H_4)_2CN_2 + COCl.COCl = (C_6H_4)_2CCl.CO.CO.CCl(C_6H_4)_2 + N_2.$$

Auch anorganische Säurechloride, wie Nitrosylchlorid, Sulfurylchlorid, wirken auf Diphenylendiazomethan lebhaft ein, Thionylchlorid nur träge. Das Reaktionsprodukt mit Sulfurylchlorid ist 9.9-Dichlorfluoren.

Experimenteller Teil.

Autoxydation des Fluorenon-hydrazons[1]).

100 g dieses Körpers wurden mit etwa 200 ccm Alkohol, in welchem 1.5 g Natrium gelöst wurden, in einen dickwandigen Saugkolben gebracht und unter Durchleiten von kohlendioxydfreier Luft mit Glaskugeln 1—2 Tage geschüttelt. Wenn der Brei eine gleichmäßige hellrote Färbung erhalten hatte, wurde mit viel Wasser gewaschen. Die Waschflüssigkeit entwickelte in der Wärme reichlich Sauerstoff, und Wasserstoffsuperoxyd ließ sich in ihr mit Jodkalium nachweisen. Nach dem Trocknen auf Ton wurde aus Ligroin umkrystallisiert. Hierbei darf nur kurz und nicht über 50—60° erhitzt werden, da sonst Zersetzung eintritt. Aus 100 g Fluorenonhydrazon wurden 70 g reines Diphenylendiazomethan gewonnen. Das Rohprodukt ist mit Fluoren verunreinigt, das in der Mutterlauge bleibt; letzteres ist aus dem Hydrazon durch Stickstoffabspaltung unter dem Einfluß von Alkalien entstanden[2]).

Zum Beweis dafür, daß bei der Autoxydation keine Zwischenprodukte mit Alkali auftreten, dient folgender Versuch:

Reines Fluorenonhydrazon und alkoholische Natriumäthylatlösung wurden 24 Stunden unter Luftabschluß geschüttelt. Es trat dabei noch keine Rotfärbung auf. Das abfiltrierte Produkt wurde gewaschen und durch Petroläther in unverändertes Hydrazon, Schmp. 146°, und Fluoren, Schmp. 113°, zerlegt[2]).

---

[1]) Staudinger und Kupfer, B. **44**, 2207 [1911]; Wieland, A. **381**, 231.

[2]) Vergl. dazu Staudinger und Kupfer, B. **44**, 2207 [1911]; vergl. über den Einfluß des Alkalis, Wolff, A. **394**, 86.

Reaktionen des Diazo-fluorens.

Fluorenylalkohol. 5 g Diphenylendiazomethan wurden in 50 ccm Alkohol[1]) 10 ccm Wasser und einem Tropfen konzentrierter Salzsäure mehrere Tage stehen gelassen. Von wenig gebildetem Ketazin wurde dann abfiltriert. Beim Eindampfen schied sich der Alkohol ab und wurde aus Petroläther umkrystallisiert: feine, weiße Nädelchen vom Schmp. 153°. Denselben Schmelzpunkt fanden Schmidt und Stützel[2]), welche den Alkohol aus dem entsprechenden Amin mit salpetriger Säure erhalten hatten.

9-Monochlor-fluoren. In die Lösung von 3 g Diphenylendiazomethan in etwa 50 ccm absolutem Äther wurde solange trocknes Salzsäuregas eingeleitet, als Stickstoff entwich. Beim Absaugen des Äthers schied sich das Chlorid, durch Graebeschen Kohlenwasserstoff gefärbt, in guter Ausbeute aus. In der Mutterlauge konnte neben Schmieren noch wenig Ketazin nachgewiesen werden. Das 9-Monochlorfluoren wurde, aus Alkohol umkrystallisiert, in weißen Nadeln vom Schmp. 92° erhalten. Werner und Grob hatten es durch Einwirkung von PCl_5 auf Fluorenylalkohol dargestellt und geben den Schmp. 90° an[3]).

9.9-Dibrom-fluoren. 10 g Diphenylendiazomethan wurden in Schwefelkohlenstofflösung unter Kühlung mit 5 g Brom tropfenweise versetzt. Nach Absaugen des Lösungsmittels wurde es durch Umkrystallisieren aus Petroläther von beigemengtem Tetraphenylenäthylen und Ketazin befreit. Farblose Nadeln vom Schmp. 114° aus Aceton.

0.2395 g Sbst.: 0.4237 g CO_2, 0.0570 g H_2O. — 0.2694 g Sbst.: 0.3126 g AgBr.

$C_{13}H_8Br_2$. Ber. C 48.16, H 2.5, Br 49.35.
Gef. » 48.25, » 2.66, » 49.37.

Fluorenyl-anilin. 5 g Diphenylendiazomethan wurden ohne Lösungsmittel mit 5 ccm Anilin 6 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Beim Erkalten blieb eine feste, rötlich gefärbte Masse, welche in Äther aufgenommen wurde. Mit Salzsäure wurde daraus ein in Wasser schwer lösliches Salz gefällt. Aus diesem konnte mit Natronlauge die freie Base in Form fast farbloser Krystallnadeln vom Schmp. 121° (aus Aceton) gewonnen werden.

0.1182 g Sbst.: 5.9 ccm N (18.5°, 724 mm).

$C_{19}H_{15}N$. Ber. N 5.45. Gef. N 5.57.

Essigsäure-fluorenylester. 5 g Diphenylendiazomethan wurden mit 3 g frisch destilliertem Eisessig über Nacht stehen gelassen. Von

[1]) Beim Kochen mit Alkohol entsteht hauptsächlich Graebescher Kohlenwasserstoff.

[2]) A. **370**, 18. [3]) B. **37**, 2896 [1904].

wenig Ketazin wurde abfiltriert und aufgearbeitet. Nach Umkrystallisieren aus Äther: farblose Krystalle vom Schmp. 75°. Denselben Schmelzpunkt fand Barbier[1]), während Schmidt und Metzger[2]), welche zwei isomere Ester aus Diphenylenglykolsäure und Essigsäureanhydrid erhalten hatten, die Schmelzpunkte zu 69—70° und 208—209° angeben.

Benzoesäure-fluorenylester. Während Diazomethan und Diphenyldiazomethan schon in der Kälte mit Benzoesäure lebhaft Stickstoff entwickeln, muß Diphenylendiazomethan mit der Säure erwärmt werden, um eine Reaktion zu bewirken.

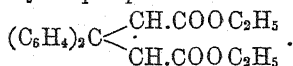
Bei längerem Stehen der Diazoverbindung mit der berechneten Menge Benzoesäure in Ätherlösung blieb sie unverändert. Erst nach Zugabe der doppelten Menge Säure und längerem Erwärmen bis schließlich auf 80° wurde ein Reaktionsprodukt erhalten, welches von Benzoesäure und viel beigemengtem Graebeschem Kohlenwasserstoff befreit und aus Schwefelkohlenstoff mehrmals umkrystallisiert wurde. Der Schmelzpunkt der noch schwach rötlichen Krystalle lag bei 100°.

0.1434 g Sbst.: 0.4388 g CO_2, 0.0680 g H_2O.

$C_{20}H_{14}O_2$. Ber. C 83.90, H 4.93.
Gef. » 83.45, » 5.29.

Schmidt und Stützel[3]) hatten aus Fluorenylalkohol und Benzoylchlorid einen Benzoesäurefluorenylester vom Schmp. 161° dargestellt. Möglicherweise liegt hier ein ähnlicher Isomeriefall vor, wie er von Schmidt und Metzger für Essigsäurefluorenylester gefunden wurde.

1-Diphenylen-cyclopropan-2.3-dicarbonsäureester,

$$(C_6H_4)_2C<\begin{matrix}CH.COOC_2H_5\\ \vdots\\ CH.COOC_2H_5\end{matrix}.$$

10 g Diphenylendiazomethan wurden fein gepulvert in etwa 50 ccm Äther suspendiert und mit 10 g Fumarsäureäthylester versetzt. Nach kurzem Stehen in der Kälte spaltete sich unter Erwärmung lebhaft Stickstoff ab. Nach einigen Tagen wurde von etwas Ketazin abfiltriert. Beim Stehen schieden sich 10.5 g des Cyclopropanderivates in Form fast farbloser Krystalle vom Schmp. 104° ab. Aus Alkohol umkrystallisiert.

0.1090 g Sbst.: 0.3009 g CO_2, 0.0600 g H_2O. — 0.1279 g Sbst.: 0.3507 g CO_2, 0.0701 g H_2O.

$C_{21}H_{20}O_4$. Ber. C 74.99, H 6.00.
Gef. » 74.82, » 6.24.

---

[1]) Aus Fluorenalkohol und Essigsäureanhydrid. A. ch. [5] 7, 506.
[2]) B. 39, 3895 [1906]. [3]) A. 370, 19.

Die Säure. 10 g des Esters wurden mit 2-fach äquivalenter Menge alkoholischem Kali verseift. Nach zweitägigem Stehen wurde der Alkohol abgedampft und das Salz in wenig Wasser aufgenommen. Mit verdünnter Salzsäure wurde die Säure als weißes Pulver ausgefällt, welches bei 270° braun wird. Sie ließ sich aus Eisessig in Form farbloser Täfelchen krystallisiert erhalten.

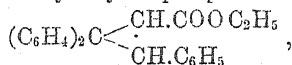
0.1868 g Sbst.: 0.4942 g CO_2, 0.0740 g H_2O.

$C_{17}H_{12}O_4$. Ber. C 72.8, H 4.3.

Gef. » 72.1, » 4.43.

Die Säure verändert Kaliumpermanganat in Gegenwart von Soda auch bei tagelangem Stehen nicht. Nach Wochen erst schied sich Braunstein aus.

1-Diphenylen-2-phenyl-cyclopropan-3-carbonsäureester,

$$(C_6H_4)_2C<\begin{matrix}CH.COOC_2H_5\\ \vdots\\ CH.C_6H_5\end{matrix},$$

5 g Diphenylendiazomethan wurden in Äther-Suspension mit äquivalenter Menge Zimtester stehen gelassen. Es findet sehr langsam Stickstoffabspaltung statt[1]). Nach etwa 3 Wochen hatten sich orangerote Krystalldrusen ausgeschieden, ein Gemisch von Graebeschem Kohlenwasserstoff und obigem Körper, das durch öfteres Umkrystallisieren aus Alkohol getrennt wurde. Weiße Blättchen vom Schmp. 116°.

0.1034 g Sbst.: 0.3200 g CO_2, 0.0550 g H_2O. — 0.1289 g Sbst.: 0.4009 g CO_2, 0.0716 g H_2O.

$C_{24}H_{20}O_2$. Ber. C 84.7, H 5.9.

Gef. » 84.37, » 5.94.

Die Säure. Der noch stark mit Graebeschem Kohlenwasserstoff verunreinigte rohe Ester wurde mit doppeltmolekularer Menge alkoholischem Kali erst in der Kälte, dann einige Stunden auf dem Wasserbad stehen gelassen. Nach Abdampfen des Alkohols wurde das Salz in viel Wasser aufgenommen. Es schied sich daraus beim Erwärmen als Gallerte aus, welche bei starker Verdünnung durchs Filter ging, das den Graebeschen Kohlenwasserstoff zurückhielt. Aus dem Filtrat wurde die Säure mit Salzsäure gefällt. Aus Benzol hellorange Kryställchen. Schmp. 211°.

0.1358 g Sbst.: 0.4205 g CO_2, 0.0643 g H_2O.

$C_{22}H_{16}O_2$. Ber. C 84.6, H 5.1.

Gef. » 84.57, » 5.3.

Die alkalische Lösung der Säure ist gegen Kaliumpermanganat beständig.

---

[1]) Daß Zimtester langsamer reagiert als Fumarester, wurde auch in anderen Fällen beobachtet.

Diphenylen-diazomethan mit Diphenylketen.

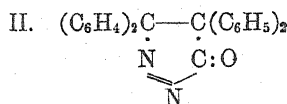
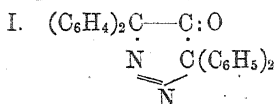
10 g Diphenylendiazomethan in Benzol wurden in Kohlendioxydatmosphäre mit etwa 10 g Diphenylketen versetzt. Nach 12-stündigem Stehen und kurzem Erwärmen auf dem Wasserbad [1]) wurde das Benzol abgesaugt und die zurückbleibende dunkle Schmiere mit Äther überschichtet. Nach einigen Tagen war das Produkt krystallinisch geworden. Aus Essigester: gelbe Täfelchen vom Schmp. ca. 162° unter Zersetzung.

0.1105 g Sbst.: 0.3389 g CO_2, 0.0480 g H_2O. — 0.1461 g Sbst.: 9.5 ccm N (20°, 725 mm).

$C_{27}H_{18}ON_2$. Ber. C 83.9, H 4.7, N 7.25.
Gef. » 83.64, » 4.86, » 7.23.

Bei dieser Zusammensetzung sind zwei Konstitutionen des Anlagerungsproduktes möglich:

I. $(C_6H_4)_2C$—$C:O$ / N $C(C_6H_5)_2$ / N (Ring: $N=N$)

II. $(C_6H_4)_2C$—$C(C_6H_5)_2$ / N $C:O$ / N (Ring: $N=N$).

II müßte voraussichtlich beim Erwärmen leicht Stickstoff und Kohlenoxyd abspalten unter Bildung von Diphenyl-diphenylenäthylen.

Beim Erhitzen auf 260° konnten indessen aus einer kleinen Probe zwar 80—90 % des Stickstoffs, aber keine Spur Kohlenoxyd abgespalten werden. Der Rückstand wurde nicht weiter untersucht.

Diphenylen-diazomethan und Phosgen.

3 g Diphenylendiazomethan in 10 ccm Petroläther wurden mit 2 g flüssigem Phosgen im Bombenrohr eingeschmolzen. Nach 3 Tagen wurde die gebildete gelbbraune Kruste aus absolutem Äther umkrystallisiert und so Diphenylen-chlor-essigsäurechlorid in farblosen Nadeln vom Schmp. 129° erhalten [2]). Ausbeute an Rohprodukt 3.5 g.

Di-biphenylen-dichlor-diacetyl, $(C_6H_4)_2CCl.CO.CO.CCl(C_6H_4)_2$ [1]).

Unter Eiskühlung wurden 7.5 g Diphenylendiazomethan (2 Mol.) in Benzol mit 2 g Oxalylchlorid (1 Mol.) tropfenweise versetzt. Es tritt sofort lebhafte Stickstoffabspaltung ein. Beim Stehen scheidet sich das Reaktionsprodukt krystallisiert aus. Aus Benzol farblose Prismen vom Schmp. 190—191°.

---

[1]) Das Diphenylendiazomethan reagiert auch hier schwerer als das Diphenylprodukt.

[2]) Siehe B. **39**, 3062 [1906].

0.1438 g Sbst.: 0.3891 g CO_2, 0.0492 g H_2O. — 0.1582 g Sbst.: 0.0974 g AgCl. — 0.1861 g Sbst.: 0.5022 g CO_2, 0.0642 g H_2O. — 0.1304 g Sbst.: 0.1304 g AgCl.

$C_{28}H_{16}O_2Cl_2$. Ber. C 73.86, H 3.54, Cl 15.56.
Gef. » 73.77, » 3.82, » 15.24.

Di-biphenylen-dibrom-diacetyl, $(C_6H_4)_2CBr.CO.CO.CBr(C_6H_4)_2$.

Zu 3.5 g (2 Mol.) Diphenylendiazomethan in Benzollösung wurden unter Kühlung 2 g (1 Mol.) Oxalylbromid getropft. Heftige Gasentwicklung. Beim Stehen scheidet sich ein Krystallbrei aus. Nach dem Umkrystallisieren aus Benzol: gelbe Blättchen vom Schmp. 203—204°.

0.2572 g Sbst.: 0.1767 g AgBr.

$C_{28}H_{16}O_2Br_2$. Ber. Br 29.38. Gef. Br 29.58.

Weder beim kurzen Kochen mit Zink in Benzol, noch mit molekularem Silber in Alkohol fand Reaktion statt. Bei längerem Kochen des Bromderivates mit Zinkspänen konnten mit Silbernitrat im wäßrigen Auszug zwar Bromionen nachgewiesen werden, aber das Reaktionsprodukt, welches bei 176° unter Zersetzung schmolz, enthielt immer noch Brom. Die Bildung eines Vierringes $\begin{matrix}(C_6H_4)_2C.C(C_6H_4)_2\\ O:C.C:O\end{matrix}$ konnte nicht nachgewiesen werden.

9.9-Dichlor-fluoren
aus Diphenylen-diazomethan und Sulfurylchlorid.

Unter Kühlung wurde zur absolut-ätherischen Lösung (100 ccm) von 6 g Diphenylendiazomethan die Lösung der 2-fach äquivalenten Menge Sulfurylchlorid in 50 ccm absolutem Äther getropft. Stickstoff entweicht, und eine flockige Masse scheidet sich aus. Nach Absaugen des Äthers und Umkrystallisieren aus Alkohol farblose Nadeln vom Schmp. 100—102° [2]). Daneben entsteht Ketazin.

---

[1]) Diphenylen-chlor-brenztraubensäurechlorid wurde hier nicht erhalten auch bei anderen Gewichtsverhältnissen, während das entsprechende Derivat aus Diphenyldiazomethan und Oxalylchlorid nachgewiesen werden konnte; Pfenninger, Dissert. 1915.

[2]) 9.9-Dichlorfluoren wurde von Schmidt und Stützel aus Phosphorpentachlorid und Fluorenon hergestellt und als weiße Krystalle vom Schmp. 99° beschrieben. Vergl. ferner Schmidt und Wagner, B. 43, 1798 [1910]. Norris, B. 43, 2948 [1910], der den Körper auf gleiche Weise hergestellt hat, beschreibt ihn als strohgelbe Krystalle vom Schmp. 101.5—102.5°. Nach Dützmann, Dissert., Straßburg 1913, S. 33, ist das Chlorid weiß. Schmp. 102—102.5°.

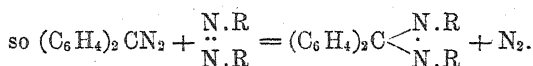
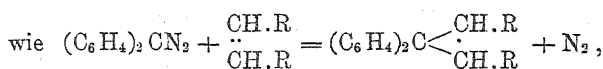
203. H. Staudinger und Alice Gaule: Versuche zur Herstellung isomerer Diazoverbindungen bezw. Hydrazone[1]).

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Technischen Hochschule Zürich.]

(Eingegangen am 27. Juni 1916.)

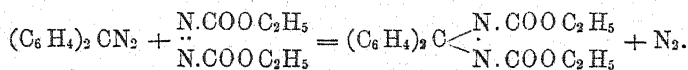
Mit Äthylenverbindungen bildet Diphenylendiazomethan — wie in der vorhergehenden Arbeit gezeigt wurde — unter Stickstoffabspaltung Kohlenstoffdreiringe. Es stand zu erwarten, daß analog mit Stickstoffdoppelbindungen, wie sie in Azoverbindungen vorkommen, Dreiringe mit einem Kohlenstoffatom und zwei Stickstoffatomen entstehen:

$$\text{wie}\quad (C_6H_4)_2CN_2 + \begin{matrix} CH.R \\ \ddot{} \\ CH.R \end{matrix} = (C_6H_4)_2C\!<\!\begin{matrix} CH.R \\ \dot{} \\ CH.R \end{matrix} + N_2,$$

$$\text{so}\quad (C_6H_4)_2CN_2 + \begin{matrix} N.R \\ \ddot{} \\ N.R \end{matrix} = (C_6H_4)_2C\!<\!\begin{matrix} N.R \\ \dot{} \\ N.R \end{matrix} + N_2.$$

Durch passende Wahl der an Stickstoff gebundenen Radikale sollte es dann möglich sein, dieselben durch Wasserstoff zu ersetzen und so zu einem Hydrazikörper, $(C_6H_4)_2C\!<\!\begin{matrix} NH \\ \dot{} \\ NH \end{matrix}$ zu gelangen, welcher mit dem Fluorenonhydrazon, das die Konstitution $(C_6H_4)_2C:N.NH_2$ besitzt, isomer wäre und sich zu einer neuen Diazoverbindung $(C_6H_4)_2C\!<\!\begin{matrix} N \\ \ddot{} \\ N \end{matrix}$ oxydieren lassen sollte, falls das bekannte Diphenylendiazomethan offenkettig zu formulieren ist.

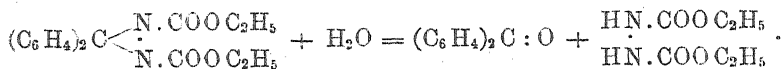
Als Azokörper wurde Azodicarbonester gewählt. Nachdem die Untersuchungen damit schon im Gange waren, wurden wir mit der Arbeit von E. Müller[2]) bekannt. Dieser hatte, von etwas anderen Gesichtspunkten ausgehend, Diazoessigester mit Azodicarbonester reagieren lassen. Wir setzten unsere Arbeiten fort, da wir neue Beobachtungen gemacht hatten. Diphenylendiazomethan reagiert wie Diazoessigester mit Azodicarbonester unter Stickstoffabspaltung. Es bildet sich dabei ein weißer Körper vom Schmp. 139°, welcher der erwartete Hydrazifluoren-dicarbonester ist:

$$(C_6H_4)_2CN_2 + \begin{matrix} N.COOC_2H_5 \\ \ddot{} \\ N.COOC_2H_5 \end{matrix} = (C_6H_4)_2C\!<\!\begin{matrix} N.COOC_2H_5 \\ \dot{} \\ N.COOC_2H_5 \end{matrix} + N_2.$$

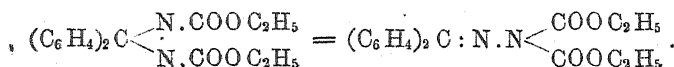
---

[1]) Aliphatische Diazoverbindungen. 10. Mitteilung.

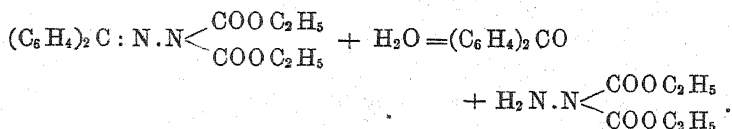
[2]) B. 47, 3001 [1914].

Er konnte mit Säure leicht gespalten werden. Es entstanden Fluorenon und Hydrazindicarbonester, wodurch die Konstitution bewiesen ist:

$$(C_6H_4)_2C\begin{matrix}\diagup N.COOC_2H_5\\ \vdots\\ \diagdown N.COOC_2H_5\end{matrix} + H_2O = (C_6H_4)_2C:O + \begin{matrix}HN.COOC_2H_5\\ \vdots\\ HN.COOC_2H_5\end{matrix}.$$

Der Versuch, durch vorsichtiges Verseifen zum Hydrazifluoren zu gelangen, führte nicht zum Ziel. Läßt man in der Kälte Natriumalkoholat auf den Ester wirken, dann tritt eine gelbe Farbe auf; es scheidet sich nach einigem Stehen Soda ab und nach Absaugen des Lösungsmittels bleibt eine Schmiere, welche in der Hauptsache aus einem Salz des Fluorenonhydrazon-monocarbonesters besteht; eine Umwandlung, die durch folgende Beobachtung erklärt wird:

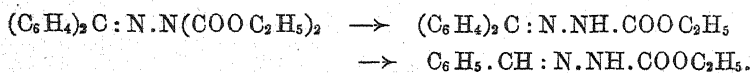
Beim Erwärmen des reinen weißen Esters über seinen Schmelzpunkt 139° färbt er sich gelb und beim Erkalten krystallisiert eine gelb gefärbte Verbindung vom Schmp. 117° aus, welche in Zusammensetzung und Molekulargewicht mit ihm übereinstimmt. Der Hydrazifluoren-dicarbonester hat sich in Fluorenonhydrazon-dicarbonester umgelagert:

$$(C_6H_4)_2C\begin{matrix}\diagup N.COOC_2H_5\\ \vdots\\ \diagdown N.COOC_2H_5\end{matrix} = (C_6H_4)_2C:N.N\begin{matrix}\diagup COOC_2H_5\\ \diagdown COOC_2H_5\end{matrix}.$$

Auch dieser Ester wird durch Säure leicht zerlegt, und zwar sollten Fluorenon und asymmetrischer Hydrazindicarbonester resultieren:

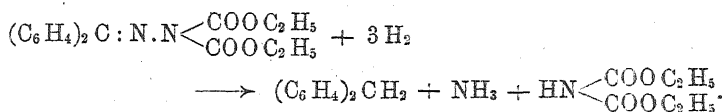
$$(C_6H_4)_2C:N.N\begin{matrix}\diagup COOC_2H_5\\ \diagdown COOC_2H_5\end{matrix} + H_2O = (C_6H_4)_2CO + H_2N.N\begin{matrix}\diagup COOC_2H_5\\ \diagdown COOC_2H_5\end{matrix}.$$

Das Fluorenon konnte leicht nachgewiesen werden. Der asymmetrische Hydrazindicarbonester sollte als Benzaldehyd-Kondensationsprodukt, als Benzoylderivat oder Pikrat charakterisiert werden.

Nach einer Reihe vergeblicher Versuche wurde mit Benzaldehyd, der von Thiele[1]) auf anderem Wege dargestellte Benzaldehyd-hydrazon-monocarbonester erhalten. Auch aus anderen Versuchen geht hervor, daß der Ester leicht eine $COOC_2H_5$-Gruppe verliert:

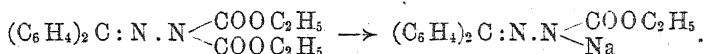
$$(C_6H_4)_2C:N.N(COOC_2H_5)_2 \longrightarrow (C_6H_4)_2C:N.NH.COOC_2H_5$$
$$\longrightarrow C_6H_5.CH:N.NH.COOC_2H_5.$$

---

[1]) A. 288, 293.

Definitiv bewiesen wird die Konstitution des Fluorenonhydrazondicarbonesters durch die Reduktion. Fluorenonhydrazon läßt sich mit Aluminiumamalgam zu Ammoniak und Fluoren reduzieren. Hier sollte bei der Reduktion noch Iminodicarbonester entstehen:

$$(C_6H_4)_2C:N.N<\begin{matrix}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{matrix} + 3H_2$$
$$\longrightarrow (C_6H_4)_2CH_2 + NH_3 + HN<\begin{matrix}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{matrix}.$$

Derselbe ließ sich auch leicht identifizieren. Dagegen entstand kein Fluoren, sondern eine Aluminiumverbindung, die sich als gegen Säuren und Alkalien sehr beständig erwies, und auf deren weitere Untersuchung verzichtet wurde.

Es fragte sich nun, ob sich wenigstens aus dem Fluorenonhydrazondicarbonester das einfache Hydrazon gewinnen ließ. Beim Stehen des Esters mit Natriumäthylat scheidet sich Soda aus, und aus der Lösung krystallisiert das gleiche gelbe Salz aus, welches wir bei Verseifung des Hydrazifluorendicarbonesters angetroffen hatten. Dort beruht also die Bildung des Salzes auf Verseifung und Umlagerung [1]):

$$(C_6H_4)_2C:N.N<\begin{matrix}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{matrix} \longrightarrow (C_6H_4)_2C:N.N<\begin{matrix}COOC_2H_5\\Na\end{matrix}.$$

Mit verdünnter Säure entsteht daraus der fast farblose Fluorenonhydrazon-monocarbonester. Läßt man auf diesen wieder Alkali einwirken, so bildet sich sowohl in der Kälte, als auch in der Wärme das gelbe Natriumsalz zurück. Bei stärkerer Einwirkung von Natron unter Luftausschluß ging ein kleiner Teil allerdings in Hydrazon über, welches zur Hauptsache aber in Fluoren weiter verwandelt wurde, dessen Bildung unter den hier angegebenen Bedingungen in der vorhergehenden Arbeit beschrieben wurde.

Eine Umlagerung des Hydrazikörpers, wie sie hier bei verhältnismäßig tiefer Temperatur verläuft, hatte Müller am Hydrazimethantricarbonester nicht beobachtet; konnte er ihn doch im Vakuum bei 190° destillieren. Eine solche scheint dagegen stattgefunden zu haben, als er Diazoessigester und Azodicarbonester unverdünnt reagieren ließ. Er fand dabei ein gelbes Öl, das mit Ammoniak in Glyoxylsäureamid-hydrazon-monocarbonester übergeht. Es liegt in dem Öl ein Gemisch vor, in welchem sich neben verunreinigendem Hydrazindicarbonester die beiden Isomeren befanden.

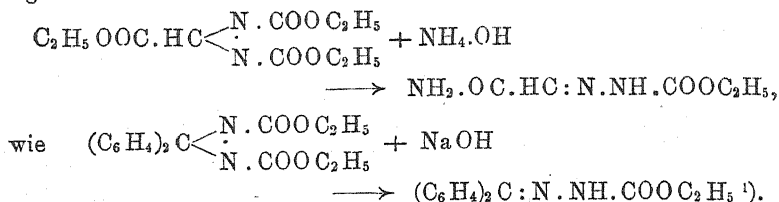
---

[1]) Umlagerung allein ohne Verseifung unter dem Einfluß von Alkali wurde nicht beobachtet.

Unter dem Einfluß von Ammoniak werden beide unter Kohlensäure-Abspaltung verseift und der Hydrazikörper zugleich umgelagert:

$$C_2H_5OOC.HC{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{N.COOC_2H_5}{N.COOC_2H_5} + NH_4.OH \longrightarrow NH_2.OC.HC:N.NH.COOC_2H_5,$$

wie

$$(C_6H_4)_2C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{N.COOC_2H_5}{N.COOC_2H_5} + NaOH \longrightarrow (C_6H_4)_2C:N.NH.COOC_2H_5\ ^{1)}.$$

Beim Hydraziessigester-dicarbonamid hat Müller die Umlagerung in die offenkettige Form auch nachgewiesen.

Sie findet hier beim Kochen mit Wasser statt. Eine Umlagerung des analogen Diphenylenderivates konnte nicht beobachtet werden, da Diphenylendiazomethan und Azodicarbonamid nicht mit einander reagieren.

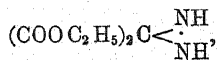
Wir haben in den einleitenden Arbeiten gesehen, daß die Reaktionen aliphatischer Diazoverbindungen sich zwar sehr gut mit der Thieleschen Formulierung erklären lassen. Die hier beobachtete Umwandlung von Hydrazikörpern in Hydrazone läßt es möglich erscheinen, daß dennoch die Curtiussche Formel beibehalten werden kann, wenn man annimmt, daß der Ring $>C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{N}{N}$ sich sehr leicht aufspaltet. Bedenkt man weiter, daß Cyclopropandicarbonester beständiger sind als Cyclopropane[2]) und ferner, daß der mit zwei Carbäthoxylgruppen substituierte Dreiring $>C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{N.}{N.}$ sich schon leicht in die Kette $>C:N.N<$ umlagert, während der Hydrazimethantricarbonester viel beständiger ist, dann wird wahrscheinlich, daß einfache Hydrazikörper $R_2C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{NH}$ erst recht keinen Bestand haben[3]).

---

[1]) Der freie Ester entsteht hier bei der Verseifung neben dem Natriumsalz in kleinen Mengen.

[2]) Buchner, A. 284, 197 u. ff.

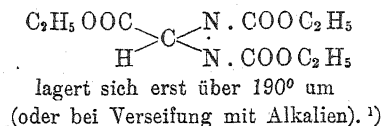
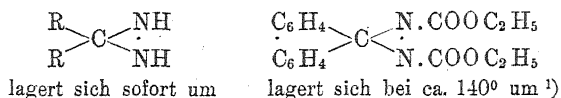
[3]) Die größte Aussicht hätte die Gewinnung eines Hydrazidicarbonesters folgender Formel:

$$(COOC_2H_5)_2C{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{NH},$$

der bei der Reduktion von Diazomalonester gewonnen werden müßte. Vergl. darüber A. Gaule, Dissert., Zürich 1916.

$$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix} NH \\ \dot{} \\ NH \end{matrix} \qquad \begin{matrix} C_6H_4 \\ \dot{} \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix} N.COOC_2H_5 \\ \dot{} \\ N.COOC_2H_5 \end{matrix}$$

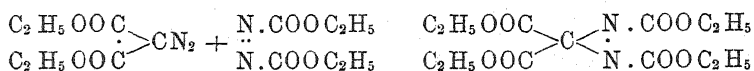
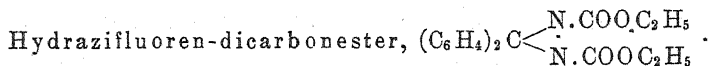
lagert sich sofort um — lagert sich bei ca. 140° um [1])

$$\begin{matrix} C_2H_5OOC \\ H \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix} N.COOC_2H_5 \\ \dot{} \\ N.COOC_2H_5 \end{matrix}$$

lagert sich erst über 190° um
(oder bei Verseifung mit Alkalien). [1])

Am beständigsten müßte der 3-Ring durch Einführung einer vierten Estergruppe werden. Diazomalonester und Azodicarbonester konnten indessen weder in der Kälte noch bei 100° zur Reaktion gebracht werden. Es müßte dabei der sehr beständige Hydrazimethan-tetracarbonester entstehen:

$$\begin{matrix} C_2H_5OOC \\ \dot{} \\ C_2H_5OOC \end{matrix}\!\!>\!CN_2 + \begin{matrix} N.COOC_2H_5 \\ \ddot{} \\ N.COOC_2H_5 \end{matrix} \qquad \begin{matrix} C_2H_5OOC \\ C_2H_5OOC \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix} N.COOC_2H_5 \\ \dot{} \\ N.COOC_2H_5 \end{matrix}.$$

Experimenteller Teil.

Hydrazifluoren-dicarbonester, $(C_6H_4)_2C\!<\!\!\begin{matrix} N.COOC_2H_5 \\ \dot{} \\ N.COOC_2H_5 \end{matrix}$.

16 g Azodicarbonester in absolut-ätherischer Lösung wurden mit der Lösung von 20 g Diphenylendiazomethan in möglichst wenig Benzol tropfenweise versetzt, wobei sofort Reaktion unter Stickstoff-entwicklung eintrat. Über Nacht schied sich ein gelblicher Krystallbrei aus. Dieser wurde aus Benzol, worin er leicht löslich ist, und Äther, worin er fast nicht löslich ist, umkrystallisiert. Farblose Prismen, Schmp. 138—139°; Rohprodukt 29.5 g.

0.1680 g Sbst.: 0.4162 g CO_2, 0.0817 g H_2O. — 0.3083 g Sbst.: 22.9 ccm N (22°, 723.5 mm).

$C_{19}H_{18}N_2O_4$. Ber. C 67.45, H 5.37, N 8.28.
Gef. » 67.56, » 5.43, » 8.16.

0.1713 g Sbst. in 16.18 g Benzol: $T_1—T_2$ 0.185°.
$C_{19}H_{18}N_2O_4$. Mol.-Gew. Ber. 338. Gef. 296.

Aufspalten mit Säure.

¼ g Hydrazifluoren-dicarbonester wurde mit ¼ ccm starker Salzsäure im Reagensglas kurz gekocht, dann mit Wasser verdünnt und weiter erhitzt. Die Substanz schmilzt und wird intensiv gelb. Beim Erkalten schied sich als kompakte Masse Fluorenon aus, das nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin bei 81° schmilzt. Aus der wäßrigen

[1]) Hydrazimonocarbonester sind ebenfalls nicht erhalten worden, sondern lagern sich in Hydrazone um.

Lösung fallen beim Erkalten weiße Nadeln vom Schmp. 133° aus. Die Mischprobe mit Hydrazin-dicarbonester schmilzt ebenfalls bei 133°.

Verseifen mit Natriumäthylat.

4 g Hydrazifluoren-dicarbonester in 100 ccm Äther wurden mit 0.5 g Natrium in 100 ccm Alkohol stehen gelassen[1]). Es tritt sofort eine gelbe Färbung auf, welche sich mit der Zeit etwas vertieft. Nach 9 Stunden wurde das Lösungsmittel abgesaugt, aus Alkohol umkrystallisiert, wobei Soda ungelöst bleibt und so 1.2 g des gelben Natriumsalzes des Fluorenhydrazonmonocarbonesters rein gewonnen. Die Mutterlaugen ergeben beim Eindunsten Schmieren, aus welchen durch Aufarbeiten nach einigem Stehen kleine Mengen des Fluorenon-hydrazon-monocarbonesters gewonnen werden können. Das Natriumsalz wird mit verdünnter Essigsäure fein verrieben und auf dem Wasserbade erwärmt. Die gelbe Farbe verschwindet. Nach dem Abfiltrieren wird aus Alkohol umkrystallisiert. Schmelzpunkt der grünlich-weißen atlasglänzenden Nadeln 128°, identisch mit dem des Fluorenon-hydrazonmonocarbonesters.

Fluorenonhydrazon-dicarbonester, $(C_6H_4)_2C:N.N\langle {COO\,C_2H_5 \atop COO\,C_2H_5}$.

6 g reiner Hydrazifluoren-dicarbonester wurden in einem mit Chlorcalcium verschlossenen Rundkölbchen im Ölbade zum Schmelzen gebracht und dann noch 3 Minuten auf 150—180° erwärmt. Nach dem Erkalten erhält man eine gelbe, strahlige Krystallmasse, Schmp. 117°. Nach Waschen mit Äther (worin sich 1 g löste, das beim Abdunsten wieder ausfiel) blieben 4.8 g des reinen Esters. Nach Umkrystallisieren aus absolutem Äther schwach gelbe Krystalle, Schmp. 116—117°.

0.1775 g Sbst.: 0.4397 g CO_2, 0.0841 g H_2O. — 0.2724 g Sbst.: 20.3 ccm N (22°, 720 mm).

$C_{19}H_{18}N_2O_4$. Ber. C 67.45, H 5.37, N 8.28.
Gef. » 67.56, » 5.29. » 8.16.

0.1504 g Sbst. in 13.68 g Benzol: 0.182° Gefrierpunktserniederung.
$C_{19}H_{18}N_2O_4$. Mol.-Gew. Ber. 338. Gef. 308.

Aufspaltung mit verdünnter Salzsäure.

4 g Fluorenonhydrazon-dicarbonester wurden mit 30 ccm $^n/_2$-Salzsäure einige Minuten gekocht, bis sich Fluorenon als gelbes Öl am

[1]) Bei kurzem Erwärmen des Esters mit verdünnter Natronlauge tritt ebenfalls eine gelbe Farbe auf. Beim Erkalten scheidet sich aber der Ester größtenteils unverändert wieder aus.

Boden des Gefäßes ausschied (abgekühlt und umkrystallisiert, Schmp. 81—83°, theoretische Menge). Die nach dem Erkalten abgegossene Lösung gab aber weder mit Pikrinsäure noch mit Benzoylchlorid und Natronlauge, noch mit Benzaldehyd und Natriumacetat einen Niederschlag. Sie wurde daher unter mäßigem Erwärmen im Vakuum eingedampft. Es blieben wasserklare Krystalle vom unscharfen Schmp. 85°, welche in Alkohol und in Wasser leicht löslich waren, wie das von Thiele[1]) beschriebene Chlorhydrat des Hydrazinoameisensäure-esters, dessen Schmelzpunkt allerdings bei 129° liegt[2]). Dennoch lag dieses Salz im unreinen Zustand wahrscheinlich vor, denn mit Benzaldehyd entsteht jetzt ein Kondensationsprodukt vom Schmp. 135° = Benzaldehydhydrazon-monocarbonester. Aus Alkohol umkrystallisiert, farblose Nadeln vom Schmp. 137°. Thiele gibt den Schmp. 135—136° an.

0.0906 g Sbst.: 12.0 ccm N (15.8°, 720.9 mm).

$C_{10}H_{12}O_2N_2$. Ber. N 14.59. Gef. N 14.83.

Reduktion mit Aluminium-Amalgam.

3.5 g Fluorenonhydrazondicarbonester in 100 ccm Äther wurden mit 1 g amalgamiertem Aluminiumgries unter tropfenweiser Zugabe von Wasser bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Ammoniak konnte am Geruch und an der Bläuung von Lackmus erkannt werden. Nach 24 Stunden wurde der Kolbeninhalt in ein Soxhlet-Filter gebracht und 2 Tage mit Äther extrahiert. Nach seinem Abdunsten wurde aus dem Rückstand mit kaltem Wasser der Iminodicarbonester ausgezogen, der durch Eindampfen der Lösung isoliert wurde, 0.7 g. Nach dem Umkrystallisieren aus Äther und Petroläther farblose Nädelchen vom Schmp. 50°.

Mischprobe mit synthetischem Iminodicarbonester[3]), Schmp. 50°.

Das wasserunlösliche Reduktionsprodukt enthielt eine Aluminiumverbindung, die durch Lauge oder Säure nicht zu zerlegen war, aus Alkohol krystallisiert werden konnte, aber nicht weiter untersucht wurde.

Verseifung des Fluorenonhydrazon-dicarbonesters.

7 g Fluorenonhydrazondicarbonester werden mit 1 g Natrium (2 Mol.) in 100 ccm Alkohol 12 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Es scheiden sich dabei etwa 0.8 g Soda aus. Beim Eindunsten fallen etwa 5 g des gelben Natriumsalzes des Fluorenonhydrazon-monocarbonesters aus, das sich aus Alkohol umkrystallisieren läßt. Gelbe Nädelchen, die bei 100° rot werden, aber nicht schmelzen.

[1]) A. 288, 293. [2]) Stollé, J. pr. [2] 70, 276. [3]) B. 23, 2786 [1890].

Es ist sehr hygroskopisch und muß daher im Vakuum sorgfältig getrocknet werden.

0.1726 g Sbst.: 0.0391 g Na_2SO_4.

$C_{16}H_{13}N_2O_2Na$. Ber. Na 7.98. Gef. Na 7.36.

Das Salz wird mit 30 ccm $^2/_1$-*n*. Essigsäure kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt. Es tritt Entfärbung ein. Der entstandene Fluorenonhydrazon-monocarbonester vom Schmp. 128° ist identisch mit dem Produkt, welches sich aus dem Filtrat von Natriumsalz durch Eindampfen des Alkohols noch hatte gewinnen lassen. Mischprobe 128°. Im Ganzen 5.4 g. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol: atlasglänzende, grünlichweiße Nädelchen vom Schmp. 128—129°.

0.1298 g Sbst.: 0.3432 g CO_2, 0.0613 g H_2O. — 0.2101 g Sbst: 20.1 ccm N (18.5°, 724.7 mm). — 0.1453 g Sbst.: 13.7 ccm N (14.5°, 729.9 mm).

$C_{16}H_{14}N_2O_2$. Ber. C 72.2, H 5.26, N 10.54.
Gef. » 72.11, » 5.28, » 10.67.

Um diesen Fluorenonhydrazon-monocarbonester zu charakterisieren, wurden 0.3 g davon mit 8 ccm $^n/_2$-HCl durch kurzes Sieden aufgespalten. Nach Abfiltrieren vom Fluorenon wird mit Benzaldehyd und Natriumacetat 24 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Es fallen die farblosen Nädelchen des Benzaldehydhydrazon-monocarbonesters vom Schmp. 139° aus. Die Mischprobe mit dem aus Fluorenonhydrazon-dicarbonester gewonnenen Produkt schmilzt bei 137—138°.

Verseifung des Fluorenonhydrazon-monocarbonesters.

Da das Fluorenonhydrazon in alkalischer Lösung an der Luft oxydiert wird, mußte unter Luftausschluß gearbeitet werden. 1.2 g Fluorenonhydrazonmonocarbonester wurden im evakuierten Bombenrohr mit 0.5 g (2 Mol.) Natrium in 15 ccm Alkohol 24 Stdn. auf 100° erwärmt. Nach dem Erkalten wurde sofort mit verdünnter Salzsäure versetzt und ausgeäthert. Unlöslich blieb das gelbe Natriumsalz, welches durch kalte Säure nicht zerlegt wird. Aus dem Ätherauszug wurden 0.4 g eines Produktes gewonnen, das sich in Petroläther leicht löst und zwischen 100° und 108° schmilzt, also verunreinigtes Fluoren, dessen Bildung aus Hydrazon bei Gegenwart von Alkali ja schon früher angetroffen wurde.

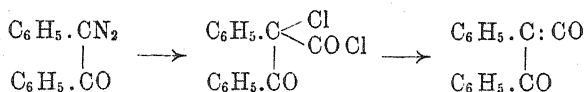
Diphenylen-diazomethan und Azodicarbonamid.

Kleine Mengen Azodicarbonamid und Diphenylendiazomethan in Benzol wurden sowohl auf dem Wasserbad erwärmt, als auch wochenlang bei 30° stehen gelassen. Das Azodicarbonamid konnte danach quantitativ und ganz unverändert zurückgewonnen werden.

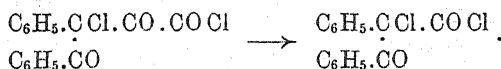
204. H. Staudinger: Reaktionen des Phenyl-benzoyl-diazomethans[1].

[Mitteilung aus dem Chem. Institut der Eidgen. Techn. Hochschule Zürich.]
(Eingegangen am 27. Juni 1916.)

Vorausgesetzt, daß Phosgen auf Phenylbenzoyldiazomethan in der gleichen Weise einwirkt, wie auf Diphenyldiazomethan, sollte man hier zu dem Phenyl-benzoyl-chlor-essigsäurechlorid kommen, das als Ausgangsmaterial zur Darstellung des Phenylbenzoylketens besonderes Interesse hätte:

$$\begin{array}{c} C_6H_5.CN_2 \\ | \\ C_6H_5.CO \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} C_6H_5.C{<}^{Cl}_{CO\,Cl} \\ | \\ C_6H_5.CO \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} C_6H_5.C:CO \\ | \\ C_6H_5.CO \end{array} .$$

In der Kälte erfolgt nur sehr langsam Reaktion; beim Erwärmen bildet sich Diphenylmalonylchlorid[2] infolge Anlagerung des Phosgens an Diphenylketen, dem Zersetzungsprodukt des Diazokörpers. Bei sehr langem Stehen in der Kälte gelang es, das erwartete Säurechlorid zu erhalten, allerdings nicht rein. Aber die Darstellung des gesuchten Ketens war mit dem unreinen Material nicht durchzuführen.

Mit dem viel reaktionsfähigeren Oxalylchlorid sollte man das gesuchte Säurechlorid eventuell leichter erhalten können. Das primär entstehende Phenyl-benzoyl-chlor-brenztraubensäurechlorid sollte beim Erhitzen unter Kohlenoxyd-Abspaltung in das Phenyl-benzoyl-chlor-essigsäurechlorid übergehen.

$$\begin{array}{c} C_6H_5.C\,Cl.CO.CO\,Cl \\ C_6H_5.CO \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} C_6H_5.C\,Cl.CO\,Cl \\ C_6H_5.CO \end{array} .$$

Die Reaktion verlief aber ganz anders; in ca. 50-proz. Ausbeute entsteht ein Gemisch von α- und β-Tolandichlorid. Mit Oxalylbromid erhält man noch glatter — in ca. 70-proz. Ausbeute — α- und β-Tolandibromid. Die merkwürdige Bildung dieser Tolankörper läßt sich unter der Annahme verstehen, daß beim primären Anlagerungsprodukt I die Säurechloridgruppe mit der Carbonylgruppe in Reaktion treten kann, ähnlich wie Oxalylchlorid sich an Aldehyde und Ketone anlagert[3]. Dieses Anlagerungsprodukt zersetzt sich weiter unter Kohlenoxyd-Abspaltung, und das so entstehende β-Lacton unter Kohlensäure-Abspaltung, wodurch die Tolanderivate gebildet werden. Ein Zwischenprodukt, das diese Annahme bestätigen könnte, konnte

---

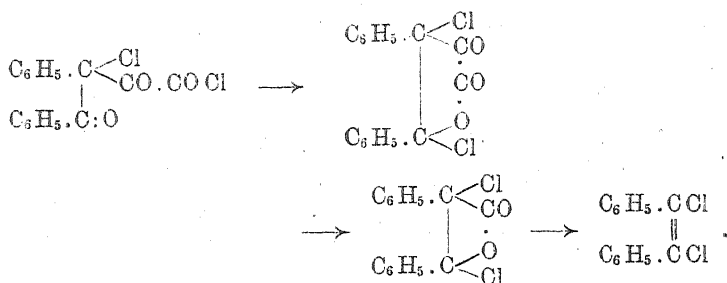
[1]) Über aliphatische Diazokörper, 11. Mitteilung.

[2]) Staudinger, O. Göhring und M. Schöller, B. 47, 43 [1914].

[3]) Staudinger, B. 42, 3966 [1909].

allerdings nicht isoliert werden; doch sind analoge Reaktionen in anderen Fällen schon beobachtet worden, so daß dieser Reaktionsverlauf sehr wahrscheinlich ist:

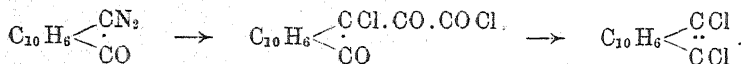
$$\begin{array}{l} C_6H_5.C{<}^{Cl}_{CO.COCl} \\ \quad | \\ C_6H_5.C:O \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} C_6H_5.C{<}^{Cl}_{CO} \\ \quad | \qquad \dot{} \\ \quad | \qquad CO \\ \quad | \qquad \dot{} \\ C_6H_5.C{<}^{O}_{Cl} \end{array}$$

$$\longrightarrow \begin{array}{l} C_6H_5.C{<}^{Cl}_{CO} \\ \quad | \qquad \dot{} \\ C_6H_5.C{<}^{O}_{Cl} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} C_6H_5.CCl \\ \qquad \| \\ C_6H_5.CCl \end{array}.$$

Mit andern Säurechloriden wurden keine günstigen Resultate erhalten, außer bei der Einwirkung von Thiophosgen, worüber in einer späteren Arbeit berichtet wird. Chloroxalester, Acetylchlorid, Benzoylchlorid, Chlorkohlensäureester reagieren sehr langsam, oder, wie letztere, gar nicht mit dem Diazokörper; in keinem Falle entstand ein charakteristisches Reaktionsprodukt.

Von anorganischen Säurechloriden setzt sich Sulfurylchlorid sehr energisch mit Phenylbenzoyldiazomethan um, ohne daß es auch hier gelänge, wie beim analogen Versuch mit Diphenyldiazomethan, das Sulfonsäurechlorid zu isolieren. Es entsteht vielmehr in fast quantitativer Ausbeute Dichlor-desoxybenzoin. Mit Thionylchlorid wurde ebensowenig das erwartete Sulfinsäurechlorid erhalten. Aus dem schmierigen Reaktionsprodukt bildete sich beim Erhitzen etwas Benzoylchlorid, das durch Zerfall des Dichlor-desoxybenzoins entstehen kann[1]), ferner Benzil, dessen Bildung nicht aufgeklärt ist.

Es wurde versucht, ob bei dem Diazoderivat des Acenaphthenchinons[2]) in analoger Weise mit Oxalylchlorid resp. -bromid Dichloracenaphthylen resp. das Dibromderivat sich bildete; aber hier konnten die Körper nicht aufgefunden werden, und es konnten auch sonst keine charakterisierten Reaktionsprodukte isoliert werden:

$$C_{10}H_6{<}^{CN_2}_{CO} \longrightarrow C_{10}H_6{<}^{CCl.CO.COCl}_{CO} \longrightarrow C_{10}H_6{<}^{CCl}_{CCl}.$$

---

[1]) Zinin, A. 119, 177.

[2]) Dargestellt durch Oxydation des Acenaphthenchinon-hydrazons (Berend, J. pr. [2] 60, 13) mit gelbem Quecksilberoxyd in Benzol. Der Diazokörper stellt nach dem Umkrystallisieren aus Äther braungelbe Krystalle dar vom Schmp. 92—94°, die bei höherem Erhitzen verpuffen.

Es sei an dieser Stelle weiter erwähnt, daß man aus Diazo-desoxybenzoin leicht Diphenylketen-Derivate erhalten kann, ohne dieses selbst in freiem Zustand zu isolieren. Z. B. beim Stehen oder Kochen mit verdünnter Anilinlösung bildet sich Diphenyl-acetanilid und nicht etwa ein Triazolderivat, das eventuell durch Austausch des Sauerstoffs hätte entstehen können [1]).

Kocht man weiter Diazodesoxybenzoin mit Chinon in Xylollösung, so reagiert nicht der Diazokörper mit demselben, obwohl Diphenyldiazomethan sich mit Chinon sehr leicht umsetzt, sondern man erhält in fast ca. 60-proz. Ausbeute das von Thiele und Balhorn entdeckte Tetraphenyl-chinodimethan [2]), das so sehr leicht zugänglich ist.

Ebenso erhält man in 80—90-proz. Ausbeute die Reaktionsprodukte von Diphenylketen mit Dibenzalaceton (die offenkettigen Fulvene) [3]) und mit Schiffschen Basen (die β-Lactame) [4]), indem man Lösungen des Diazokörpers im ersten Fall in Xylol, im letzteren Fall in Toluol, mit den betreffenden Verbindungen ½ Stunde kocht, und kann so diese Ketenderivate bequem herstellen.

Diese letzteren Versuche führte Hr. Dr. Ulbrich aus, dem ich für seine Mithilfe bestens danken möchte.

Experimentelles.

(Bearbeitet von Hrn. Dipl.-Ing. O. Gerhardt.)

Phenyl-benzoyl-diazomethan und Oxalylchlorid.

Diazodesoxybenzoin wird nach der Vorschrift von Curtius dargestellt und schmilzt bei 78—79° statt, wie früher angegeben, bei 63° [5]). Ohne Verdünnung reagiert es sehr lebhaft mit Oxalylchlorid. Deshalb werden zu 20 g Diazodesoxybenzoin in 100 ccm Benzol unter guter Kühlung 12 g Oxalylchlorid (ber. 11.4 g) in 40 ccm Benzol gelöst, unter Ausschluß von Feuchtigkeit und unter Umschütteln zufließen gelassen. Es tritt sofort Reaktion unter Gasentwicklung ein. Nach 2—3-tägigem Stehen wird das Lösungsmittel abgesaugt, und der schmierige, von Krystallen durchsetzte Rückstand mit Petroläther und Äther behandelt. Die Schmieren werden so gelöst, wobei die Krystalle von α-Tolandichlorid zurückbleiben, die aus Eisessig umkry-

[1]) Vergl. die Herstellung des Thiodiazolderivats in der 5. Mitteilung. Vergl. die analogen Beobachtungen von Schroeter, B. 42, 3361 [1909].

[2]) Thiele und Balhorn, B. 37, 1463 [1904]; Staudinger, B. 41, 1355 [1908].

[3]) B. 41, 1493 [1908]. [4]) A. 356, 95.

[5]) B. 22, 2162 [1889]; J. pr. [2] 44, 182. Das Präparat vom Schmp. 79° wurde analysiert. Ein isomerer Körper vom Schmp. 63° konnte nicht erhalten werden.

stallisiert werden und danach bei 140—142° schmelzen. Ausbeute im günstigsten Falle 8.5 g — 38 % der Theorie.

0.1332 g Sbst.: 0.3306 g CO_2, 0.0464 g H_2O. — 0.2683 g Sbst.: 0.3101 g AgCl.

$C_{14}H_{10}Cl_2$. Ber. C 67.47, H 4.06, Cl 28.47.
Gef. » 67.53, » 3.90, » 28.95.

Die Identität mit α-Tolandichlorid wurde weiter durch Mischprobe mit einem synthetisch dargestellten Präparat nachgewiesen.

Aus der Petroläther-Äther-Mutterlauge krystallisieren beim Stehen noch geringe Mengen α-Tolandichlorid aus. Die nach dem völligen Abdunsten des Lösungsmittels verbleibende Schmiere (10 g) enthält nur ganz geringe Mengen eines Säurechlorids und wurde durch Destillation im Vakuum weiter verarbeitet. Im Vorlauf konnten geringe Mengen Benzoylchlorid nachgewiesen werden, dann geht bei 150—170° bei 15 mm ein Öl über, das wenig α-, hauptsächlich β-Tolandichlorid enthält neben anderen Produkten, unter denen Benzophenon nachgewiesen werden konnte. Dieses Gemisch ist zu trennen durch Aufnehmen in niedrig siedendem Petroläther, wobei α-Tolandichlorid ungelöst bleibt. Das leicht lösliche β-Tolandichlorid scheidet sich beim Einstellen in Kältemischung aus und konnte erst nach öfterem Umkrystallisieren aus Petroläther rein erhalten werden und schmilzt bei 62—63°. Ausbeute an Rohprodukt 2.5 g — 11 % der Theorie. Auch dies Präparat wurde durch Mischprobe identifiziert.

Ein Teil der Substanz zersetzte sich bei der Vakuumdestillation und blieb im Rückstand; doch konnten diese Nebenprodukte nicht charakterisiert werden.

Diazo-desoxybenzoin und Oxalylbromid.

Oxalylbromid wirkt energischer als das Chlorid auf den Diazokörper ein. 10 g Diazodesoxybenzoin in 50 ccm Benzol werden mit 20 g Oxalylbromid in 20 ccm Benzol unter guter Kühlung zur Reaktion gebracht. Nach kurzem Stehen scheiden sich Krystalle von α-Tolandibromid aus, die sich beim Absaugen der Lösung noch vermehren. Menge des α-Tolandibromids 7.7 g. Schmp. 205—206° aus Eisessig, Mischprobe.

0.2750 g Sbst.: 0.3078 g AgBr.

$C_{14}H_{10}Br_2$. Ber. Br 47.33. Gef. Br 47.64.

Aus den Mutterlaugen wurden 2.3 g β-Tolandibromid (Schmp. 62—63°, aus Äther-Petroläther) (Mischprobe) gewonnen, so daß im ganzen 71 % der Theorie an Tolanderivaten erhalten wurden.

Diazo-desoxybenzoin und Phosgen.

Da die beiden Körper sehr langsam reagieren, wurde bei einem ersten Versuch Diazodesoxybenzoin mit überschüssigem Phosgen ca.

2 Stunden im Wasserbad erhitzt; nach dem Absaugen des Phosgens wurde Diphenylketen durch Überführung in das Anilid nachgewiesen. Erhitzt man dagegen 20 Stunden auf 130°, so entsteht aus Diphenylketen und Phosgen Diphenyl-malonsäurechlorid, das, wie früher beschrieben, durch Vakuumdestillation isoliert wurde[1]).

In der Kälte erfolgt die Umsetzung erst nach mehrwöchentlichem Stehen. Es scheiden sich dann weiße Krystalle aus, die durch Waschen mit Äther und Petroläther von dem hauptsächlichen Reaktionsprodukt, dem Öl, befreit wurden. Die feste Substanz schmilzt bei ca. 160° unter Abspaltung von Stickstoff und Bildung von Diphenylketen; sie wurde noch nicht näher untersucht. Das Öl läßt sich im Vakuum nicht destillieren, es tritt Zersetzung unter Bildung einer geringen Menge von Benzoylchlorid ein. Das Phenyl-benzoyl-chlor-essigsäurechlorid ist darin enthalten, denn mit Anilin kann man ein Anilid vom Schmp. 152—154° aus Methylalkohol gewinnen, das nach der Analyse das Phenyl-benzoyl-chlor-essigsäureanilid ist.

0.1915 g Sbst.: 0.5052 g CO_2, 0.0794 g H_2O. — 0.2266 g Sbst.: 8.6 ccm N (17°, 723 mm). — 0.2040 g Sbst.: 0.0814 g AgCl.

$C_{21}H_{16}O_2NCl$. Ber. C 72.06, H 4.62, N 4.01, Cl 10.14.
Gef. » 71.96, » 4.65, » 4.25, » 9.87.

Das Phenyl-benzoyl-chlor-essigsäurechlorid konnte auch auf andere Weise, z. B. durch Ausfrieren, nicht isoliert werden; ebenso ließ sich durch Behandeln des rohen Chlorids mit Zink in Äther das Phenyl-benzoylketen nicht gewinnen.

---

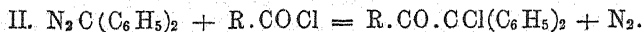
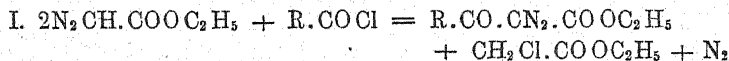
205. H. Staudinger und Ch. Mächling: Einwirkung von Säurechloriden auf Phenyl-diazomethan-carbonester[2]).

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Techn. Hochschule Zürich.]

(Eingegangen am 27. Juni 1916.)

Aus Diazoessigester und Säurehaloiden entstehen neue Diazoessigester-Derivate, während bei der Umsetzung von Diphenyl- und Diphenylen-diazomethan der Diazostickstoff abgespalten wird:

$$\text{I. } 2N_2CH.COOC_2H_5 + R.COCl = R.CO.CN_2.COOC_2H_5 + CH_2Cl.COOC_2H_5 + N_2$$

$$\text{II. } N_2C(C_6H_5)_2 + R.COCl = R.CO.CCl(C_6H_5)_2 + N_2.$$

Es interessierte die Frage, ob nicht carbonylsubstituierte monosubstituierte Diazoverbindungen, ferner das Diazomethan selbst, nach

---

[1]) B. 47, 44 [1914].

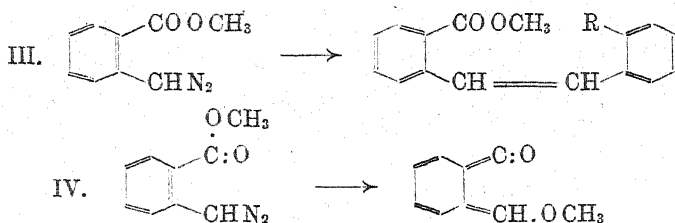
[2]) Aliphatische Diazoverbindungen 12. Mitteilung.

Gleichung I oder II sich umsetzen, und wir machten in dieser Richtung einige Untersuchungen mit dem Phenyl-diazomethan-carbonester, weil derselbe als krystallisierter Körper leicht in reinem Zustand zugänglich ist.

Der Phenyl-diazomethan-*o*-carbonester[1]) ist ziegelrot, also etwas heller gefärbt als das braunrote Phenyldiazomethan. Ob er entsprechend eine geringere Reaktionsfähigkeit gegen Säuren zeigt, wurde nicht untersucht. Die hellere Farbe kann auf den Einfluß der Carboxymethylgruppe zurückgeführt werden, der sich, wie beim Diazoessigester, nur viel schwächer äußert, weil die Wirkung durch die dazwischen liegende Doppelbindung abgeschwächt ist.

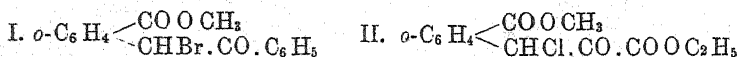
Der Phenyldiazomethancarbonester unterscheidet sich in einer Richtung wesentlich vom Phenyldiazomethan; beim Erhitzen spaltet er quantitativ Stickstoff ab, während das Phenyldiazomethan nur die Hälfte Stickstoff verliert und in Benzalazin übergeht. Aus dem Phenyldiazomethancarbonester sollte man demnach bei der Zersetzung Stilbendicarbonsäureester erhalten, statt dessen erhielten wir nicht krystallisierte, im Vakuum nicht destillierbare Massen. Wir dachten daran, ob eventuell eine Umlagerung nach Gleichung IV eintrete, analog der Umlagerung des Phenylbenzoylmethylens in Diphenylketen:

III. $C_6H_4(COOCH_3)(CHN_2) \longrightarrow (COOCH_3)C_6H_4-CH=CH-C_6H_4R$

IV. $C_6H_4(C{:}O \cdot OCH_3)(CHN_2) \longrightarrow C_6H_4(=C{:}O)(=CH.OCH_3)$

Aber wir konnten bisher diese Frage nicht entscheiden. Die Versuche mußten nämlich abgebrochen werden, da das Arbeiten mit Nitroso-phthalimidin, dem Ausgangsmaterial zur Herstellung des Diazokörpers, sehr unangenehme Wirkungen hatte[2]).

Säurehaloiden gegenüber verhält sich der Phenyldiazomethancarbonester wie Diphenyldiazomethan; man erhält also stickstofffreie Produkte. Mit Benzoylchlorid wurde der Brom-desoxybenzoin-*o*-carbonester I gewonnen, mit Chloroxalester der *o*-Carboxymethyl-phenyl-chlorbrenztraubensäureester II.

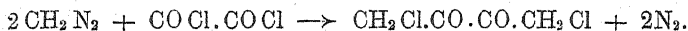
I. $o\text{-}C_6H_4<^{COOCH_3}_{CHBr.CO.C_6H_5}$ II. $o\text{-}C_6H_4<^{COOCH_3}_{CHCl.CO.COOC_2H_5}$

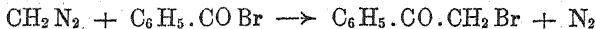
---

[1]) Oppé, B. 46, 1095 [1913].

[2]) Es ruft sehr unangenehme Ekzeme hervor.

Chloroxalester, ebenso Oxalylchlorid wirken sehr heftig, Benzoylbromid etwas schwerer, Chlorkohlensäureester garnicht auf den Diazokörper ein, also wir haben eine ähnliche Abstufung in der Reaktionsfähigkeit, wie wir sie auch sonst beobachten.

Mit Diazomethan wurden nur wenig Versuche ausgeführt. Wir erhielten mit Oxalylchlorid resp. Oxalylbromid das Dichlor- resp. das Dibromdiacetyl[1]:

$$2\,CH_2N_2 + COCl.COCl \longrightarrow CH_2Cl.CO.CO.CH_2Cl + 2N_2.$$

Die Einwirkung von Thionylchlorid, Thiophosgen führte ebenfalls zu stickstofffreien Körpern, deren Untersuchung aber noch nicht abgeschlossen ist. Die vorstehenden Versuche waren z. T. schon vor einigen Jahren durchgeführt[2]. Jüngst erschien eine Mitteilung von Clibbens und Nierenstein[3] über die Einwirkung von Säurehaloiden auf Diazomethan, die vollständig diese Resultate bestätigt. Es werden dort auch nur stickstofffreie Produkte beschrieben, z. B. wurde aus Benzoylbromid und Diazomethan das Brom-acetophenon gewonnen.

$$CH_2N_2 + C_6H_5.COBr \longrightarrow C_6H_5.CO.CH_2Br + N_2$$

Der Unterschied im Reaktionsverlauf von Diazoessigester und Phenyldiazomethan resp. Diazomethan erklärt sich dadurch, daß das α-Wasserstoffatom des Diazoessigesters besonders beweglich ist. Wir können die Reaktion in Parallele setzen mit der Einwirkung von salpetriger Säure auf Amine, wo nur bei α-Amino-säureestern[4] und α-Amino-ketonen infolge Beweglichkeit des Wasserstoffatoms Diazoverbindungen erhalten werden, während bei den andern Aminen der Stickstoff abgespalten wird; monocarbonylsubstituierte Diazoverbindungen[5] dürften danach nach Gleichung I, nicht-carbonylsubstituierte dagegen nach Gleichung II reagieren.

---

[1] α-Dichloracetyl, Schmp. 124° (C. 1898, I, 23). Dibromdiacetyl, Schmp. 116—177° (A. 249, 207 [1888]). Die Ausbeuten sind sehr klein. Die Nebenprodukte wurden noch nicht untersucht. (Nach Versuchen von Hrn. Dr. H. Schlubach.)

[2] Vergl. vorläufige Mitteilungen Ch. Z. 1914, 758.

[3] Clibbens und Nierenstein, C. 1916, I, 96.

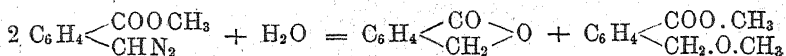
[4] Curtius und Müller, B. 37, 1264 [1909] (allgemein bei Nachbarschaft von Doppelbindungen, vergl. Angeli, B. 37, 2081 [1909]).

[5] Wahrscheinlich auch Diazo-acetonitril.

Experimenteller Teil.

Reaktionen des Phenyl-diazomethan-*o*-carbonesters[1]).

Der Diazomethankörper ist einige Tage hauptsächlich bei Ausschluß von Feuchtigkeit haltbar, allmählich verschmiert er. Eine größere Menge des Diazoprodukts, das sich beim Stehen an feuchter Luft zersetzt hatte, war in eine mißfarbige, schmierige Masse übergegangen, die durch Destillation im abs. Vakuum aufgearbeitet wurde. Es wurde eine geringe Menge Destillat erhalten, die Hauptmenge blieb im Rückstand. Das Destillat bestand aus 2 Körpern, einer farblosen Flüssigkeit, die zwischen 79° und 80° bei 0.75 mm und bei 124—125° bei 15 mm destillierte. Nach der Analyse liegt der Dimethylester der Benzylalkohol-*o*-carbonsäure vor, der zweite Körper siedet im abs. Vakuum über 80° und erstarrt zu Krystallen vom Schmp. 72°. Nach der Analyse ist der Körper Phthalid. Es ist also unter Zutritt von Feuchtigkeit folgende Zersetzung eingetreten:

$$2\,C_6H_4{<}{}^{COOCH_3}_{CHN_2} + H_2O = C_6H_4{<}{}^{CO}_{CH_2}{>}O + C_6H_4{<}{}^{COO.CH_3}_{CH_2.O.CH_3}$$

Analyse des Benzylalkohol-o-carbonsäuredimethylesters.

0.2096 g Sbst.: 0.5126 g CO_2, 0.1208 g H_2O. — 0.2420 g Sbst.: 0.5903 g CO_2, 0.1447 g H_2O.

$C_{10}H_{12}O_3$ Ber. C 66.70, H 6.70.
Gef. » 66.70, 66.53, » 6.45, 6.68.

Zersetzt man Phenyldiazomethancarbonester durch kurzes Kochen in Benzol unter peinlichem Ausschluß von Feuchtigkeit, so erhält man eine glasige Masse, die im absol. Vakuum nicht zu destillieren ist. Das Produkt war nicht krystallisiert zu erhalten, und durch Verseifen konnte nur wenig einer krystallisierten Säure gewonnen werden.

Um nachzuweisen, ob die im theoretischen Teile erwähnte Umlagerung eintrete, wurde eine größere Menge der Diazoverbindung durch Kochen in Benzol zersetzt, dann sofort *p*-Toluidin zugegeben, mit dem das Keten hätte in Reaktion treten müssen. Beim Aufarbeiten wurde aber das *p*-Toluidin fast quantitativ wieder zurückerhalten.

Phenyl-*o*-carbonester-chlor-brenztraubensäure-äthylester, $C_6H_4(COOCH_3).CHCl.CO.COOC_2H_5$

Zu 3.3 g Phenyldiazomethancarbonester (2 Mol.), die in 20 ccm Petroläther gelöst waren, wurden unter guter Kühlung 1.36 g Oxalaethylestersäurechlorid zugegeben. Schon bei —18° fand Stickstoffabspaltung statt. Nach 48 stündigem Stehen in der Kälte wurden die

[1]) Dargestellt nach Oppé, C. l. c.

ausgeschiedenen Krystalle abfiltriert, auf Ton abgepreßt und aus Petroläther umkrystallisiert. Man erhält so den obigen Ester in farblosen filzigen Nadeln vom Schmp. 54—55°. Aus der Mutterlauge resultierten nur nichtkrystallisierte Produkte.

0.4391 g Sbst.: 0.8802 g CO_2, 0.1923 g H_2O. — 0.3262 g Sbst.: 0.1667 g AgCl.

$C_{13}H_{13}O_5Cl$. Ber. C 54.83, H 4.61, Cl 12.46.
Gef. » 54.67, » 4.90, » 12.64.

Brom-desoxybenzoin-*o*-carbonester.

Unverdünnt wirken der Diazokörper und Benzoylbromid sehr heftig auf einander ein.

3.3 g des Diazoproduktes (2 Mol) wurden in 10 ccm Petroläther unter guter Kühlung mit einer Lösung von 1.75 g Benzoylbromid in 10 ccm Petroläther (1 Mol) versetzt. Nach 48 Stdn. wurden die ausgeschiedenen farblosen Krystalle aus Petroläther umkrystallisiert. Schmp. 78—79°. Aus der Mutterlauge wurden nur nichtkrystallisierte Produkte erhalten.

0.4134 g Sbst.: 0.8734 g CO_2, 0.1515 g H_2O.

$C_{16}H_{13}O_3Br$. Ber. C 57.65, H 3.93.
Gef. » 57.62, » 4.10.

Benzoylchlorid + Phenyl-diazomethan-*o*-carbonester.

Wenn man die beiden Körper unverdünnt mit einander reagieren läßt, so findet nach einigem Stehen plötzlich eine sehr heftige Reaktion statt. Die beiden Körper wurden deshalb in Petrolätherlösung zur Reaktion gebracht, aber es schied sich erst nach wochenlangem Stehen eine geringe Menge von orangegelben Krystallnadeln aus. Durch Umkrystallisieren aus Petroläther wurde der orangefarbige Körper rein erhalten; er schmilzt bei 79—80° zu einer roten Flüssigkeit und könnte nach der Analyse Chlor-stilben-*o*-dicarbonester sein.

Eine Untersuchung des Körpers war mit der geringen Menge nicht möglich.

0.2614 g Sbst.: 0.6245 g CO_2, 0.1058 g H_2O. — 0.1554 g Sbst.: 0.0663 g AgCl.

$C_{18}H_{15}O_4Cl$. Ber. C 65.34, H 4.57, Cl 10.72.
Gef. » 65.18, » 4.53, » 10.56.

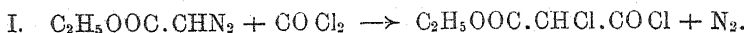
---

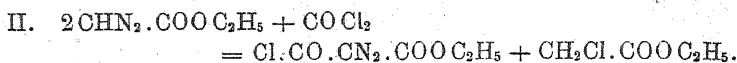
206. H. Staudinger, J. Becker und H. Hirzel: Einwirkung von Säurechloriden auf Diazoessigester[1]).

[Mitteilung aus dem Chem. Institut der eidgen. Techn. Hochschule Zürich.]

(Eingegangen am 27. Juni 1916.)

Bringt man Phosgen mit Diazoessigester zur Reaktion, so sollte man nach den Erfahrungen beim Diphenyldiazomethan erwarten, daß Chlor-malonestersäurechlorid entsteht:

I. $C_2H_5OOC.CHN_2 + COCl_2 \longrightarrow C_2H_5OOC.CHCl.COCl + N_2$.

Die Umsetzung verläuft aber nicht in dieser Weise, sondern entgegen aller Erwartung verliert der Diazoessigester nicht seinen Stickstoff. Das Chlor des Säurechlorids tritt mit dem Wasserstoffatom des Diazoessigesters in Form von Halogenwasserstoff aus, welch letzterer erst ein zweites Molekül Diazoessigester zu Chloressigester zersetzt; es bildet sich also Diazomalonestersäurechlorid:

II. $2CHN_2.COOC_2H_5 + COCl_2$
$= Cl.CO.CN_2.COOC_2H_5 + CH_2Cl.COOC_2H_5$.

Wie Phosgen, so wirken auch andere Säurechloride, auch solche, die mit Diphenyldiazomethan in der Kälte nicht zur Reaktion zu bringen sind, auf Diazoessigester ein, da man hier in der Wärme arbeiten kann; dabei treten immer 2 Moleküle Diazoessigester mit 1 Molekül des Säurehaloids in Reaktion.

Die Bildung von stickstofffreien Säurechlorid-Additionsprodukten, die analog Gleichung I hätten entstehen müssen, wurde bei Anwendung von organischen Säuren nie beobachtet. Die Reaktion ist großer Ausdehnung fähig, und man kann also allgemein Säurereste in Diazoessigester einführen. Die Umsetzung zwischen Diazoessigester und Säurehaloiden erfolgt z. T. lebhaft, so daß Verdünnen notwendig ist, wie beim Oxalylchlorid, z. T. auch ohne Verdünnen nur sehr langsam (z. B. Acetylchlorid, Benzoylchlorid), so daß durch schwaches Erwärmen die Umsetzung herbeigeführt werden muß. In letzteren Fällen ist es vorteilhaft, statt der träger reagierenden Säurechloride die Säurebromide anzuwenden, und in einigen Fällen benutzten wir auch den reaktionsfähigeren Diazoessigsäure-methylester, der leichter zu krystallisierten Derivaten führte.

So entstehen mit Acetylchlorid und Propionylchlorid beim Erwärmen Acetyl- resp. Propionyl-diazoessigester, gelbe, im absoluten Vakuum destillierbare Flüssigkeiten; mit Benzoylbromid und Diazoessigsäure-methylester erhält man den gut krystallisierten, schwach

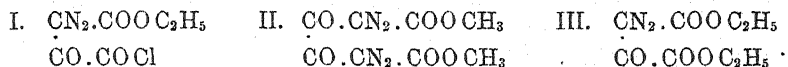
[1]) Aliphatische Diazoverbindungen. 13. Mitteilung.

gelben Benzoyl-diazoessigsäure-methylester, $C_6H_5.CO.CN_2.COOCH_3$. Mit Zimtsäurebromid analog das krystallisierte Cinnamoylderivat, $C_6H_5.CH:CH.CO.CN_2.COOCH_3$, das ebenfalls schwach gelb ist.

Der Crotonyldiazoessigester war dagegen aus Crotonsäurechlorid und Diazoessigester nicht zu erhalten, da er sich durch Polymerisation verändert.

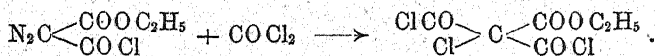
Interessant ist die Einwirkung von Oxalsäurederivaten auf Diazoessigester. Mit Oxalylchlorid kann man einmal das Diazo-keto-bernsteinestersäurechlorid (I) erhalten und weiter den Oxalylbisdiazoessigester (Diketo-bis-diazoadipinester) (II); ersteres ist eine schwach gelbe Flüssigkeit, von letzterem konnte der Methylester in schwach gelben Krystallen erhalten werden.

Aus Oxalestersäurechlorid und Diazoessigester gewannen wir den Diazo-keto-bernsteinsäureester (III), der uns ein erwünschtes Ausgangsmaterial zur Darstellung des Keten-dicarbonesters nach der Schröterschen Methode abgab.

I. $CN_2.COOC_2H_5$ / $CO.COCl$ II. $CO.CN_2.COOCH_3$ / $CO.CN_2.COOCH_3$ III. $CN_2.COOC_2H_5$ / $CO.COOC_2H_5$.

Chlorkohlensäureester dagegen wirkt auf Diazoessigester nicht ein, wohl infolge seines wenig reaktionsfähigen Chloratoms. Man sollte so in einfacher Weise Diazomalonester erhalten; dieser ist aber aus dem oben genannten Diazomalonestersäurechlorid mit Alkohol zugänglich.

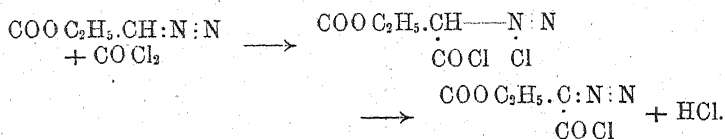
Schließlich setzen sich auch eine Reihe anorganischer Säurechloride ganz analog mit Diazoessigester um. Über diese Untersuchungen, wie über die Reaktion zwischen Thiophosgen, Thiobenzoylchlorid und Diazoessigester wird später berichtet.

Vergleicht man die Intensität der Umsetzung zwischen Diazoverbindungen und Säurehaloiden, so ist sie bei nicht-carbonylsubstituierten Diazoverbindungen am größten, Diazoessigester reagiert etwas weniger lebhaft; es ist zu erwarten, daß sich Diazoacetophenon und Diazoaceton ebenso verhalten. Die dicarbonylsubstituierten Diazoverbindungen sind, wie gegen Säuren, so auch gegen die Säurehaloide außerordentlich beständig. So konnte Diazomalonester mit Phosgen auch durch längeres Erhitzen auf 100° nicht zur Reaktion gebracht werden. Das etwas reaktionsfähigere Diazomalonestersäurechlorid reagiert erst bei längerem Erhitzen und liefert Chlormethantricarbonsäure-äthylestersäure-dichlorid:

$$N_2C\begin{matrix}<COOC_2H_5\\<COCl\end{matrix} + COCl_2 \longrightarrow \begin{matrix}ClCO\\Cl\end{matrix}>C\begin{matrix}<COOC_2H_5\\<COCl\end{matrix}.$$

Benzoyldiazoessigsäure-methylester kann aus kochendem Oxalylchlorid umkrystallisiert werden, ebenso Cinnamoyldiazoessigester; ob bei längerer Einwirkung Umsetzung erfolgt, wurde nicht untersucht.

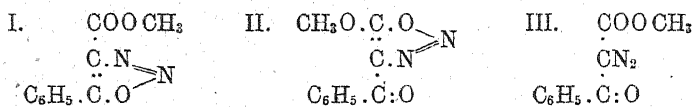
Die Reaktion zwischen Diazoessigester und Säurehaloiden schien eine Bestätigung für die Thiele-Angelische Formulierung der Diazoverbindungen zu sein, nach der sie folgendermaßen in einfacher Weise verständlich wäre:

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5.CH:N:N \\ + COCl_2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} COOC_2H_5.\dot{C}H\text{——}\dot{N}:N \\ \quad\quad\quad COCl \quad Cl \end{array}$$

$$\longrightarrow \begin{array}{l} COOC_2H_5.\dot{C}:N:N \\ \quad\quad\quad COCl \end{array} + HCl.$$

Daß hier zum Unterschied von Phenyldiazomethan das primäre Anlagerungsprodukt Salzsäure und nicht Stickstoff verliert, könnte durch eine Bindung der Carbonylgruppe mit der Diazogruppe verständlich werden [1]).

Nach der Curtiusschen Formulierung muß man annehmen, daß der 3-Ring unter Bildung des Anlagerungsproduktes aufgespalten wird, und sich dann Salzsäure abspaltet. Die Salzsäureabspaltung ist durch die Beweglichkeit des Wasserstoffatoms infolge Nachbarstellung zur Carbonylgruppe begünstigt, und dann wird der 3-Ring von neuem gebildet.

Die gewonnenen Diazoessigesterderivate sind z. T. identisch mit schon früher bekannten Produkten, den Diazoanhydriden Wolffs. So ist der Acetyl-diazoessigester nichts anderes als das Acetessigester-diazoanhydrid. Aus Benzoyl-essigsäuremethylester wurde nach dem Wolffschen Verfahren [2]) das Benzoylessigester-diazoanhydrid hergestellt, und dies ist identisch mit dem oben beschriebenen Körper. Für diesen Benzoyldiazoessigester kommen also 3 Formeln in Betracht:

$$\text{I.}\ \begin{array}{l} COOCH_3 \\ \dot{C}.N \\ \ddot{}\quad\quad >N \\ C_6H_5.\dot{C}.O \end{array} \qquad \text{II.}\ \begin{array}{l} CH_3O.\ddot{C}.O \\ \quad\quad\quad >N \\ \quad\quad \dot{C}.N \\ C_6H_5.\dot{C}:O \end{array} \qquad \text{III.}\ \begin{array}{l} COOCH_3 \\ \dot{C}N_2 \\ C_6H_5.\dot{C}:O \end{array}$$

Die 2. Formel wäre am wahrscheinlichsten, wenn im Diazoessigester schon ein Furodiazolderivat vorläge.

Wir nehmen an, daß die bisher als Diazoanhydride nach Formel I formulierten Produkte entsprechend Formel III konstituiert sind, da, wie in einer andern Arbeit gezeigt werden soll, es nicht gelingt, isomere Furodiazolderivate herzustellen, dann aber weiter aus Gründen, die in den einleitenden Arbeiten kurz auseinandergesetzt sind.

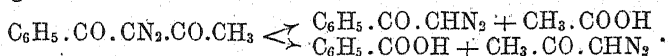
---

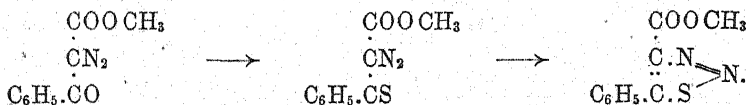
[1]) Vergl. die einleitende Arbeit. [2]) B. 36, 3612 [1903].

Doch ist nicht ausgeschlossen, daß derartige isomere Körper erhalten werden können (vergl. den Cinnamoyl-diazoessigester im experimentellen Teil).

Für die Formulierung III spricht auch die Spaltung mit Natriumäthylat resp. -methylat, die äußerst leicht erfolgt, wie dies auch nach Dieckmanns Untersuchungen über die Spaltung von disubstituiertem Acetessigester zu erwarten war[1]). Gegen Säuren sind dagegen die Verbindungen in der Kälte recht beständig und werden nicht gespalten, wie auch die disubstituierten Acetessigester von Säuren viel weniger leicht als von Alkalien angegriffen werden und erst beim Kochen zersetzt werden.

Durch Spaltung mit Natriummethylat wurde aus dem Benzoyl-diazoessigester Benzoesäureester und Diazoessigester fast quantitativ erhalten, aus dem Cinnamoyl-diazoessigester Zimtester und Diazoessigester, aus dem Oxalylbisdiazoessigester neben Diazoessigester Oxalsäure, wohl weil der Oxalester zu leicht verseift wird. Ähnliche Spaltungen mit Alkalien hat übrigens schon Wolff beobachtet, so z. B. bei dem Benzoyl-diazoessigester[2]), dem Acetyl-diazoessigester[3]), hauptsächlich aber beim Diacetyl-diazomethan[4]), das in Diazo-aceton verwandelt wird und bei der Spaltung des Acetyl-benzoyl-diazomethans, das in Diazo-acetophenon und Essigester übergeführt wird[5]). In geringer Menge erfolgt wahrscheinlich die Spaltung dieses disubstituierten β-Diketons auch in anderer Richtung, da man Benzoesäure in geringer Menge erhält, wenn auch das empfindliche Diazoaceton bisher nicht nachgewiesen wurde:

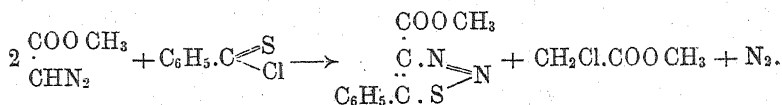
$$C_6H_5.CO.CN_2.CO.CH_3 < \begin{array}{l} \nearrow C_6H_5.CO.CHN_2 + CH_3.COOH \\ \searrow C_6H_5.COOH + CH_3.CO.CHN_2 \end{array}.$$

Zur weiteren Identifizierung wurde der gewonnene Benzoyl-diazoessigester mit Schwefelwasserstoff in den Phenyl-thiodiazol-carbonester übergeführt[6]), eine Reaktion, die folgendermaßen zu formulieren ist:

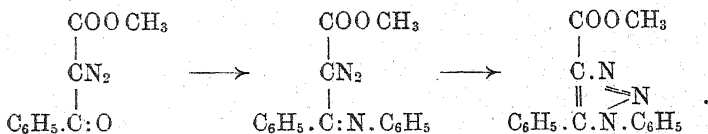
$$\begin{array}{r} COOCH_3 \\ CN_2 \\ C_6H_5.CO \end{array} \longrightarrow \begin{array}{r} COOCH_3 \\ CN_2 \\ C_6H_5.CS \end{array} \longrightarrow \begin{array}{r} COOCH_3 \\ C.N \\ C_6H_5.C.S \end{array}\!\!>\!N.$$

Aus dem Ester ließ sich die bekannte Phenyl-thiodiazol-carbonsäure und das Phenyl-thiodiazol gewinnen, so daß die Konstitution des Esters sicher feststeht. Diese Untersuchung war nötig, denn merkwürdigerweise erhält man den Phenyl-thiodiazol-carbonsäureester nicht

---

[1]) B. **33**, 2670 [1900]; **41**, 1260 [1908].
[2]) B. **36**, 3612 [1903]. [3]) A. **325**, 141 [1902].
[4]) A. **394**, 23 [1912]. [5]) A. **325**, 141 [1902].
[6]) Wolff, A. **333**, 1 [1904].

aus Thiobenzoylchlorid und Diazoessigester, sondern ein isomeres Produkt, dessen Konstitution noch nicht sicher feststeht:

$$2\,\begin{matrix}COOCH_3\\ \vdots\\ CHN_2\end{matrix} + C_6H_5.C{<}^{S}_{Cl} \longrightarrow \begin{matrix}COOCH_3\\ \vdots\\ C.N\\ \vdots\\ C_6H_5.C.S\end{matrix}{>}N + CH_2Cl.COOCH_3 + N_2.$$

Mit Anilin endlich erhält man aus dem Benzoyl-diazoessigester den schon auf anderem Weg gewonnenen[1]) Diphenyl-triazol-carbonsäuremethylester:

$$\begin{matrix}COOCH_3\\ |\\ CN_2\\ |\\ C_6H_5.C{:}O\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}COOCH_3\\ |\\ CN_2\\ |\\ C_6H_5.C{:}N.C_6H_5\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}COOCH_3\\ |\\ C.N\\ \| \;\; {>}N\\ C_6H_5.C.N.C_6H_5\end{matrix}.$$

Auch dieser Ester war nicht aus Diazoessigester und Benzoesäure-phenylimidchlorid zu synthetisieren, wie man hätte erwarten sollen, beide Körper reagieren in der Kälte nur langsam zusammen, in der Wärme bilden sich andere Produkte.

Experimenteller Teil.

Diazomalon-äthylestersäure-chlorid, $N_2C{<}^{COOC_2H_5}_{COCl}$.

10 g Diazoessigester in 15 ccm niedrig siedendem Petroläther wurden mit 11 ccm flüssigem Phosgen in einer Bombenröhre eingeschmolzen und über Nacht sich selbst überlassen. Am nächsten Morgen war das Reaktionsgemisch noch schwach gelb gefärbt, und beim Öffnen der Röhre war starker Druck vorhanden.

Das überschüssige Phosgen und der Petroläther wurden im Vakuum abgesaugt und der Rückstand im Vakuum destilliert. Bei 45—50° und 11 mm gingen 4 g Chlor-essigester über, der zur Identifizierung noch einmal unter gewöhnlichem Druck destilliert wurde; er siedete bei 146—147°.

Der Rest, der das eigentliche Chlorid darstellt, mußte im Hochvakuum destilliert werden, denn ein Versuch zeigte, daß er sich in unreinem Zustand im gewöhnlichen Vakuum heftig zersetzte. Unter einem Druck von 0.02 mm ging das Chlorid als gelbes, dickes Öl bei 63.5—64.5° über. Ausbeute 6.2 g (79.4 %).

Nach nochmaliger Destillation wurde die Fraktion, die scharf bei 63.5° überging, zur Analyse gebracht.

---

[1]) Dimroth, B. 35, 4048 [1902].

0.2595 g Sbst.: 0.3206 g CO_2, 0.0620 g H_2O. — 0.2716 g Sbst.: 39.0 ccm N (20°, 724 mm).

$C_5H_5O_3N_2Cl$. Ber. C 33.98, H 2.85, N 15.90.
Gef. » 33.69, » 2.67, » 15.94.

Zur Identifizierung wurde das Chlorid in das *p*-Toluidid und das von Neresheimer[1]) beschriebene Amid übergeführt.

Diazomalon-äthylestersäure-*p*-toluidid[2]).

Das *p*-Toluidid, welches durch vorsichtiges Zusammenbringen ätherischer Lösungen vom Chlorid und *p*-Toluidin dargestellt wurde, stellt schwach gefärbte Nadeln dar, die in Äther, Benzol, Chloroform leicht, in Petroläther und kaltem wäßrigem Alkohol mäßig löslich sind. Beim Erhitzen im Glührohr verpufft es und hinterläßt den Geruch von Tolunitril und Isonitril.

Zur Analyse wurde es dreimal aus heißem, wäßrigem Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 95—96°.

0.1819 g Sbst.: 0.3887 g CO_2, 0.0890 g H_2O. — 0.1766 g Sbst.: 27.45 ccm N (16°, 723.5 mm).

$C_{12}H_{13}O_3N_3$. Ber. C 58.25, H 5.30, N 17.04.
Gef. » 58.28, » 5.47, » 17.30.

Diazomalon-äthylestersäure-amid.

Um das Amid zu erhalten, wurde 1 g Chlorid in wenig absolutem Äther zu einer mit Ammoniak gesättigten Äther-Lösung zugegeben. Nach der Aufarbeitung hinterblieb das Amid als schwach gelb gefärbte Nadeln, die aus heißem, wäßrigem Alkohol umkrystallisiert bei 142° schmolzen (Neresheimer gibt den Schmp. 143° an).

0.1488 g Sbst.: 36 ccm N (20°, 724 mm).

$C_5H_7O_3N_3$. Ber. N 26.70. Gef. N 26.85.

Diazo-malonester.

Dieser Ester wurde schon von Neresheimer durch Diazotierung des Aminomalonesters und durch Oxydation des Mesoxalsäureesterhydrazons dargestellt. In viel einfacherer Weise und in besserer Ausbeute kann der Ester erhalten werden, wenn man das vorhin beschriebene Chlorid mit absolutem Alkohol zusammenbringt.

10 g Diazoessigester wurden, wie schon oben angeführt, mit 11 ccm flüssigem Phosgen in Reaktion gebracht, und, nachdem das über-

---

[1]) Dissert., München 1908; ferner Piloty und Neresheimer, B. **39**, 516 [1906]; Dimroth, A. **373**, 338 [1910].

[2]) Identisch mit dem von Dimroth, A. **338**, 154 beschriebenen Körper (Schmp. 98—99°); vergl. Dimroth, A. **373**, 336.

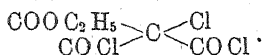
schüssige Phosgen und der Petroläther abgesaugt waren, mit 30 ccm absolutem Alkohol versetzt und 24 Stunden stehen gelassen. Dabei erwärmte sich das Reaktionsgemisch. Der überschüssige Alkohol wurde im Vakuum abgesaugt und der Rest im Vakuum destilliert. Unter einem Druck von 10 mm ging wieder bis 50° der Chloressigester über, danach stieg die Temperatur rasch bis 106°, wo 6.7 g (82.2 % der Theorie) Diazomalonester destillierten[1].

Mit konzentriertem Ammoniak wurde er in das Esteramid übergeführt und so mit dem aus dem Chlorid dargestellten durch Mischprobe identifiziert. Schmp. (Mischprobe) 142—143°.

Aus Chlorkohlensäureäthylester und Diazoessigester ist der Diazomalonester nicht herzustellen, beide Körper wirken auch unverdünnt bei 100° nicht aufeinander ein.

Diazo-essigester + Phosgen in der Wärme.

Chlor-methan-tricarbonsäure-monoäthylester-dichlorid,

$$\begin{matrix} COO\,C_2H_5 \\ CO\,Cl \end{matrix} > C < \begin{matrix} Cl \\ CO\,Cl \end{matrix} .$$

Erhitzt man Diazoessigester mit überschüssigem Phosgen auf 100°, so entsteht primär das Diazomalonesterchlorid, welches aber mit weiterem Phosgen bei dieser Temperatur Chlormethantricarbonsäuremonoäthylesterdichlorid bildet. Letzteres wurde nicht rein isoliert, sondern gleich in das *p*-Toluidid verwandelt.

5 g Diazoessigester in 10 ccm Petroläther wurden mit 6 ccm flüssigem Phosgen in einer Bombenröhre 1 Tag lang auf 100° erhitzt. Nach dem Absaugen des überschüssigen Phosgens und Petroläthers wurde der Rest im Vakuum destilliert. Unter einem Druck von 12 mm ging bis 50° der Chloressigester über, dann stieg die Temperatur allmählich bis 85°, ohne daß ein scharf siedender Teil destillierte. Die farblose Fraktion 60—85° (2.3 g) enthält nur Säurechlorid und dieses wurde in das *p*-Toluidid übergeführt. Farblose Nadeln vom Schmp. 124—125° aus Alkohol.

0.1727 g Sbst.: 0.3901 g CO_2, 0.0839 g H_2O. — 0.1980 g Sbst.: 13.3 ccm N (23°, 726.5 mm).

$C_{20}H_{21}O_4N_2Cl$. Ber. C 61.75, H 5.44, N 7.21.
Gef. » 61.61, » 5.43, » 7.40.

Diazo-malonester + Phosgen in der Wärme.

Während das Diazomalonestersäurechlorid, mit überschüssigem Phosgen auf 100° erhitzt, das Chlormethantricarbonsäuremonoäthyl-

[1] Der so dargestellte Diazomalonester ist nicht rein, sondern chlorhaltig, wie eine spätere Untersuchung zeigte.

esterdichlorid bildet, reagiert der Diazomalonester mit Phosgen unter denselben Bedingungen äußerst träge. Das Reaktionsprodukt besteht hier fast nur aus unverändertem Diazomalonester mit sehr wenig Säurechlorid.

5 g Diazomalonester in 5 ccm Petroläther wurden mit 5 ccm flüssigem Phosgen drei Tage lang auf 100° erhitzt. Nach dem Absaugen des überschüssigen Phosgens und Petroläthers wurde der Rest im Vakuum destilliert.

Unter einem Druck von 9 mm destillierten 4.8 g bei 104—105° über. Das schwach gelb gefärbte Destillat reagierte ganz schwach mit Anilin, es waren also nur Spuren eines Säurechlorids vorhanden.

Der unveränderte Diazomalonester wurde durch Überführen in das Amid identifiziert.

Ebenso kann Diazomalonester mit Oxalylchlorid kurze Zeit gekocht werden, ohne daß Reaktion erfolgt.

Acetyl-diazoessigester.

Viel schwächer als Oxalylchlorid reagiert Acetylchlorid mit Diazoessigester. Arbeitet man in ätherischer Lösung, so tritt fast keine Reaktion ein. Erst wenn man Acetylchlorid und Diazoessigester ohne Lösungsmittel zusammenbringt und einige Zeit (2 Tage) stehen läßt, entsteht der Diazoacetessigester, welcher schon von Wolff[1]) auf anderem Wege dargestellt wurde. Das Reaktionsgemisch wurde durch Destillieren im absoluten Vakuum aufgearbeitet[1]).

0.2366 g Sbst.: 0.3984 g CO_2, 0.1101 g H_2O. — 0.2480 g Sbst.: 41.1 ccm N (20°, 718.5 mm).

$C_6H_8O_3N_2$. Ber. C 46.11, H 5.16, N 17.98.
Gef. » 45.92, » 5.20, » 18.23.

Die Eigenschaften stimmten mit den Angaben von Wolff überein. Mit Phenylhydrazin[2]) gab der Körper das von Knorr[3]) beschriebene Phenylhydrazon des Phenylmethylketopyrazolons. Zur Hauptsache entstand aber der von Wolff erhaltene 1-Anilido-5-methyltriazol-4-carbonsäureester (Schmp. 161—162°). Letzterer ließ sich auch zu der 1-Anilido-5-methyltriazol-4-carbonsäure verseifen (Schmp. im wasserfreien Zustand 160—161°).

Propionyl-diazoessigsäure-äthylester.

12.2 g Propionylchlorid[4]) wurden zu 30 g Diazoessigsäureäthylester unter Kühlung zugegeben, in der Kälte erfolgt die Umsetzung

[1]) Der Siedepunkt nach Wolff ist bei 12 mm 102—104° (A. **325**, 136).
[2]) A. **325**, 157 [1902]. [3]) A. **238**, 183 [1887].
[4]) Propionylbromid reagiert glatt in der Kälte.

sehr langsam; die Reaktion wurde deshalb noch durch eintägiges Erhitzen auf ca. 60° zu Ende geführt. Vor der Destillation im absoluten Vakuum wurde der Chloressigester durch Absaugen entfernt; hierauf destillierte bei einem Druck von 0.14—0.15 mm zwischen 58° und 59° ein hellgelbes, dünnflüssiges Öl[1]), das aus Propionyl-diazoessigester bestand.

0.1419 g Sbst.: 20.4 ccm N (20°, 734 mm).

$C_7H_{10}O_3N_2$. Ber. N 16.5. Gef. N 16.18.

Benzoyl-diazoessigsäure-methylester, $C_6H_5.CO.CN_2.COOCH_3$.

Benzoylchlorid setzt sich mit Diazoessigsäureäthylester nur langsam um und die Reaktion muß durch Erwärmen zu Ende geführt werden. Nach Absaugen des Chloressigesters im absoluten Vakuum blieb ein Öl, das nicht erstarrte[2]) und sich beim Versuch, es im absoluten Vakuum zu destillieren, zersetzte.

Zum krystallisierten Benzoyldiazoessigsäuremethylester gelangt man dagegen leicht bei Anwendung von Benzoylbromid.

Zu 27 g frisch destilliertem Bromid wurden 30 g Diazoester langsam unter Kühlung und unter Ausschluß von Feuchtigkeit zugegeben; nach 24-stündigem Stehen unter Wasserkühlung und eintägigem Stehen bei Zimmertemperatur scheidet sich der Benzoyldiazoessigester von selbst aus oder es kann dies durch Impfen leicht bewirkt werden. Der Krystallbrei wurde dann mit Petroläther und etwas Äther versetzt und abfiltriert; so resultierten 20 g, d. h. ca. 80 % Ausbeute.

Aus den Mutterlaugen konnte nach Absaugen des Bromessigesters im absoluten Vakuum ein dickes, gelbes Öl isoliert werden, aus dem sich beim Abkühlen noch Diazoprodukt abschied. Der nunmehr verbleibende Rückstand, eine geringe Menge eines dicken, gelben Öles, war frei von Halogen; ein isomerer Diazokörper konnte nicht erhalten werden.

Der Benzoyldiazoessigsäuremethylester besitzt ein ausgezeichnetes Krystallisationsvermögen und kann aus wenig heißem Methylalkohol und wenig Äther in hellgelben Tafeln rein erhalten werden. Schmp. 83—84°.

0.1626 g Sbst.: 0.3512 g CO_2, 0.0604 g H_2O. — 0.1992 g Sbst.: 24.3 ccm N (16°, 722 mm).

$C_{10}H_8O_3N_2$. Ber. C 58.8, H 3.9, N 13.7.
Gef. » 58.91, » 4.15, » 13.69.

---

[1]) Bei der Destillation im gewöhnlichen Vakuum zersetzte sich das Produkt bei einem Versuch unter Verpuffen.

[2]) Der Benzoyldiazoessigsäureäthylester ist von Wolff, vgl. B. 36, 3612 [1903], als nicht krystallisierende gelbe Masse erhalten worden.

Beim Erhitzen verpufft der Benzoyldiazoessigester unter Stickstoffentwicklung; er ist gegen konzentrierte Salzsäure in der Kälte vollständig beständig. Mit Bromlösung reagiert er unter Stickstoffentwicklung, und es bildet sich ein stickstofffreier und bromhaltiger Körper vom Schmp. 51—52°, der nicht weiter untersucht wurde. Aus heißem Oxalylchlorid und Thiophosgen kann der Benzoyldiazoessigester umkrystallisiert werden. Ob Oxalylchlorid beim längeren Erhitzen einwirkt, wurde nicht untersucht.

Spaltung des Benzoyl-diazoessigesters.

So beständig dieses Diazoessigesterderivat gegen Säuren ist, so unbeständig ist es gegen Alkalien.

4 g fein pulverisierter Diazoessigester wurden in eine gut gekühlte Lösung von 0.46 g Natrium in wenig Methylalkohol portionsweise eingetragen. Unter minimaler Gasentwicklung und Erwärmung findet momentan Lösung statt. Die gelbbraun gefärbte Lösung wurde sofort auf Eis gegossen und ausgeäthert. Der ätherische Auszug wurde mit Chlorcalcium getrocknet und nach Entfernen des Äthers das Öl bei 10 mm destilliert, wobei zwischen 39° und 43° 1.4 g diazoessigsaurer Methylester isoliert werden konnte, der mit 1.85 g Benzoylbromid zur Charakterisierung in Benzoyldiazoessigester vom Schmp. 83° übergeführt wurde. Eine weitere Fraktion von 1.9 g, die zwischen 78—82° bei 15 mm überging, erwies sich als Benzoesäuremethylester.

Beim Behandeln mit 1 Mol. Barytwasser oder 1 Mol. konzentrierter Kalilauge verlief die Spaltung in derselben Richtung; es wurde Benzoesäure neben Diazoessigester erhalten — eine »Ketonspaltung«, die zu Diazoacetophenon führen sollte, konnte nicht wahrgenommen werden.

Darstellung des Benzoyl-diazoessigsäure-methylesters nach Wolff[1]).

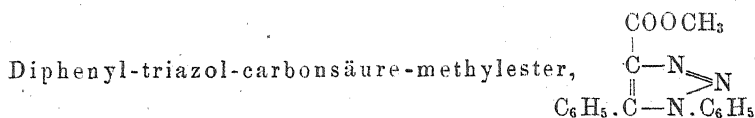
Die Wolffschen Angaben zur Gewinnung des Benzoyldiazoessigsäureäthylesters wurden zur Herstellung des Methylesters etwas abgeändert. Es empfiehlt sich, den Isonitroso-benzoyl-essigsäuremethylester (Schmp. 128°) statt in schwefelsaurer Lösung, in Eisessiglösung mit einem Gemisch von Zinkstaub und Zinkfeile zu reduzieren. Der Eisessig muß dann im Vakuum abgesaugt werden, da man beim Diazotieren in essigsaurer Lösung das Diazoprodukt nicht erhält. Der Rückstand wird in verdünnter Schwefelsäure aufgenommen und in der Kälte mit Natriumnitrit diazotiert; die durch Ausäthern erhaltenen

---

[1]) Nach Versuchen von Hrn. cand. chem. Caminada.

Krystalle waren nach Schmelzpunkt, Mischprobe und Aussehen identisch mit dem Benzoyl-diazoessigsäure-methylester. Schmp. 83—84°.

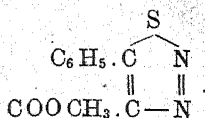
Diphenyl-triazol-carbonsäure-methylester,

$$\begin{array}{l} \quad\quad\quad COOCH_3 \\ \quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad C-N \\ \quad\quad\quad \| \quad\quad >N \\ C_6H_5.C-N.C_6H_5 \end{array}$$

Nach den Wolffschen Angaben wurde Benzoyldiazoessigester mit Anilin in Eisessig bei 90° in obigen Körper übergeführt. Das gewonnene Produkt zeigte den Schmp. 134°, während der von Dimroth[1]) aus Phenylazid und Benzoylessigester dargestellte Körper bei 135—136° schmilzt.

Bringt man Diazoessigsäuremethylester und Benzoesäurephenylimidchlorid in der Kälte zusammen, so tritt auch nach mehrtägigem Stehen keine Reaktion ein. Es wurde dann schließlich bis 80° erhitzt, aber auch da war nach mehreren Tagen der Diazoessigester noch nicht vollständig in Reaktion getreten. Beim Absaugen im absoluten Vakuum konnte neben Chloressigester immer noch unveränderter Diazoessigester nachgewiesen werden. Aus dem dunkel gefärbten Reaktionsprodukt ließen sich mit Methylalkohol geringe Mengen eines bei 170° schmelzenden Körpers isolieren, der nicht untersucht wurde.

Benzoesäurephenyl-imidbromid hätte reaktionsfähiger sein sollen, doch läßt sich der Körper nicht aus Benzanilid und Phosphorpentachlorid herstellen.

5-Phenyl-1.2.3-thiodiazol-4-carbonsäure-methylester,

$$\begin{array}{ccc} & S & \\ C_6H_5.C & & N \\ \| & & \| \\ COOCH_3.C & - & N \end{array}$$

5 g Benzoyldiazoessigester wurden in 15 ccm 50-prozentigem Methylalkohol suspendiert und mit 6 ccm 4-proz. Ammoniumhydrosulfid-Lösung versetzt. Unter Eiskühlung wurde nicht, wie Wolff angibt, nur 24 Stunden Schwefelwasserstoff unter Druck eingeleitet, sondern während 4 Tagen, da man vor Ablauf dieser Zeit nur ein schwer zu trennendes Gemenge der Schwefel- und der unveränderten Verbindung erhält.

Die entstandenen seidenglänzenden, farblosen Nadeln wurden abfiltriert und zweimal aus absolutem Äther umkrystallisiert. Schmp. 60°.

[1]) B. 35, 4048 [1902].

0.1443 g Sbst.: 0.2882 g CO_2, 0.0485 g H_2O. — 0.1730 g Sbst.: 20.6 ccm N (18°, 707 mm). — 0.2536 g Sbst.: 0.2640 g $BaSO_4$. — 0.1375 g Sbst. erniedrigten in 12.70 g Benzol den Gefrierpunkt um 0.261°.

$C_{10}H_8O_2N_2S$. Ber. C 54.51, H 3.6, N 12.73, S 14.56, M 220.
Gef. » 54.47, » 3.76, » 12.99, » 14.30, » 207.

Dieses Thiodiazolderivat löst sich leicht in Äther und Methylalkohol, verliert den Diazostickstoff erst bei höherer Temperatur und färbt sich am Licht aufbewahrt braun. Es ist beständig gegen HCl und Br und heißes Oxalylchlorid. Durch Verseifen wurde es in die schon beschriebene[1]) Thiodiazolcarbonsäure (Schmp. 151°) übergeführt, die durch Erhitzen in das Phenyl-thiodiazol[1]) verwandelt wurde.

Zimtsäurebromid + Diazoessigsäure-methylester.

Weil das Zimtsäurechlorid mit Diazoessigester außerordentlich träge reagiert, wurden Versuche mit dem bis dahin nicht bekannten Zimtsäurebromid unternommen.

Zimtsäurebromid. Nach verschiedenen Versuchen erwies sich folgende Darstellungsmethode als am zweckmäßigsten:

137 g Zimtsäure wurden in einem Bromierungskolben von 1 l mit 400 ccm Petroläther versetzt und in das auf dem Wasserbade kochende Gemenge portionsweise 400 g pulverisiertes Phosphorpentabromid eingetragen: Nach 6-stündigem Kochen filtriert man möglichst rasch von wenig Verunreinigungen durch ein trocknes Faltenfilter ab; der Petroläther wurde im Vakuum abgesaugt und der ölige Rückstand unter möglichstem Feuchtigkeitsausschluß im absoluten Vakuum destilliert.

Bei 0.2 mm Vakuum destillierte bis 100° Phosphoroxy- und Phosphortribromid; die Anwesenheit des letzteren zeigte, daß Nebenreaktionen infolge Bromabspaltung eingetreten waren, was die relativ kleine Ausbeute erklären kann. Zwischen 119—121° ging als goldgelbe Flüssigkeit reines Zimtsäurebromid über, das in der Vorlage zu langen, gelben Nadeln erstarrte.

Anfänglich destillierte nur eine relativ kleine Menge, während sich der Rückstand zu zersetzen anfing; die Destillation wurde dann abgebrochen, der Rückstand in absolutem Äther aufgenommen, mit Petroläther die Schmieren ausgefällt und nach Abfiltrieren und Absaugen des Äthers nochmals im absoluten Vakuum destilliert. Gesamtausbeute: 105 g reines Bromid, d. h. ca. 54 % der Theorie.

Das Zimtsäurebromid schmilzt bei 43°, ist, frisch destilliert, eine goldgelbe Krystallmasse, die sich bei längerem Aufbewahren selbst unter Lichtabschluß rot färbt; es ist außerordentlich empfindlich gegen Feuchtigkeit.

---

[1]) A. 333, 12.

Zur Identifizierung wurde dasselbe in das Zimtsäureanilid[1]) vom Schmp. 151° übergeführt und sonst nicht weiter untersucht.

Cinnamoyl-diazoessigsäure-methylester, $C_6H_5.CH:CH.CO.CN_2.COOCH_3$.

Im Gegensatz zum Chlorid gelangt man unter Anwendung von Zimtsäurebromid und Diazoessigsäure-methylester in glatter Weise zum krystallisierten Cinnamoyldiazoessigester.

11.2 g (1/20 Mol.) Zimtsäurebromid wurden mit 10.5 g (ber. 1/10 Mol. 10 g) Diazoessigsäuremethylester unter Ausschluß von Feuchtigkeit unter anfänglicher Kühlung zur Reaktion gebracht. Nachdem das Reaktionsprodukt 12 Stunden in kaltem Wasser und hierauf 2 Tage bei Zimmertemperatur gestanden hatte (unter häufigem Umschütteln), war nach dieser Zeit der Cinnamoyldiazoessigester zum größten Teil in hellgelben Tafeln ausgefallen, die nach dem Abfiltrieren zweimal aus Methylalkohol umkrystallisiert wurden und den Schmp. 115° besaßen.

0.1801 g Sbst.: 0.4113 g CO_2, 0.0756 g H_2O. — 0.1366 g Sbst.: 15.3 ccm N (19°, 710 mm).

$C_{12}H_{10}O_3N_2$. Ber. C 62.56, H 4.38, N 12.17.
Gef. » 62.33, » 4.70, » 12.23.

Der Cinnamoyldiazoessigester löst sich zum Unterschied von Benzoyldiazoessigester nicht ganz leicht in Äther, Methylalkohol und Benzol, und ist gegen Brom beständig; gegen Salzsäure und Oxalylchlorid verhält er sich aber wie Benzoyldiazoessigester, ebenso gegen Alkalien; von konzentriertem methylalkoholischem Natrium wird er nicht momentan, sondern erst nach ca. 2 Stunden verseift; dabei entsteht reichlich zimtsaures Methyl und weniger Diazoessigester. Nebenbei wurden Spuren eines schmierigen roten Öls beobachtet, wohl Zersetzungsprodukte des Diazoessigesters.

Isomerer Cinnamoyl-diazoessigester[2]).

Beim Abkühlen der gelbgefärbten Mutterlaugen des Cinnamoyldiazoessigsäuremethylesters, die noch Bromessigester enthielten, schieden sich weiße Flocken ab (ca. 1 g); diese wurden abfiltriert und aus viel Methylalkohol umkrystallisiert; es resultierten stickstoffhaltige und

---

[1]) Das Anil des Zimtaldehyds (fälschlicherweise auch Zimtanilid genannt) schmilzt bei 109°, was die falsche Angabe in Richters Lexikon veranlaßte.

[2]) Hier könnte eine Isomerie im Sinne der im theoretischen Teil angegebenen Formeln vorliegen — allerdings event. auch eine Stereoisomerie. — Ein Spaltungsversuch könnte Aufschluß geben; leider reichte die Menge nicht aus.

halogenfreie, farblose Krystalle vom Schmp. 146—147° in einer Menge von ca. 0.6 g.

0.1268 g Sbst.: 0.2913 g CO_2, 0.0540 g H_2O. — 0.1386 g Sbst.: 0.3171 g CO_2, 0.0579 g H_2O. — 0.1605 g Sbst.: 17.6 ccm N (21°, 721 mm).

$C_{12}H_{10}O_3N_2$. Ber. C 62.56, H 4.38, N 12.17.
Gef. » 62.65, 62.40, » 4.77, 4.67, » 12.08.

Der isomere Cinnamoyl-diazoessigester löst sich ebenfalls in heißem Methylalkohol und Äther; beim Erhitzen im Reagensrohr spaltet er den Stickstoff nicht so leicht ab wie die Verbindung vom Schmp. 115°. Infolge der geringen Mengen konnten keine weiteren Versuche damit angestellt werden.

Bei einer zweiten Darstellung des gewöhnlichen Cinnamoyl-diazoessigesters gelang es nicht, aus den Mutterlaugen das isomere Produkt zu isolieren.

Crotonsäurechlorid.

Besser als nach den früheren Angaben[1]), wo noch Phosphortrichlorid verwendet wird, gewinnt man das Chlorid mit Thionylchlorid.

10 g Crotonsäure wurde in 100 ccm tiefsiedendem Petroläther unter Ausschluß von Feuchtigkeit mit 18.5 g Thionylchlorid versetzt und 4 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt; eine zweimalige Destillation im Ladenburg-Kolben lieferte 10 g (80 % der theoretischen Ausbeute) zwischen 124—126° übergehendes Säurechlorid.

Crotonsäurechlorid + Diazoessigsäure-methylester.

Crotonsäurechlorid wirkt sehr langsam auf Diazoessigester ein, und erst nach 4-tägigem Stehen ist aller Diazoessigester in Reaktion getreten, da erst dann durch Absaugen im absoluten Vakuum nur noch Chlor-essigester zu erhalten war.

9.7 g Crotonsäurechlorid wurden mit 19.2 g (berechnet 18.6 g) Diazoessigsäure-methylester ohne Verdünnungsmittel zur Reaktion gebracht; diese verläuft anfänglich ganz analog den Reaktionen zwischen Diazoessigester und Benzoyl- oder Zimtsäurebromid. Doch zeigt sich nachher 4 Tage lang eine stetig schwächer werdende Gasentwicklung, die selbst nach 8-tägigem Stehen sich namentlich beim Schütteln des dicken, gelben Öles noch bemerkbar macht. Nach 8 Tagen wurde der Chloressigester im absoluten Vakuum entfernt und das dickflüssige Öl mit absolutem Äther versetzt, worauf sich eine weiße Schmiere abschied, die trotz nochmaligem Fällen mit Äther und Lösen in absolutem Methylalkohol nicht zur Krystallisation oder zu einem einheitlichen Körper gebracht werden konnte. Es ist offenbar ein polymeres Produkt entstanden. Der ätherische Auszug hinterließ ebenfalls nach dem Abdunsten des Äthers ein gelbes, dickflüssiges Öl, das weder zu krystallisieren noch im ab-

---

[1]) Henry, C. 1898, II, 663.

soluten Vakuum zu destillieren war, da nach einer ziemlich stürmischen Zersetzung vollständige Verharzung eintrat.

Da die entsprechenden Thiodiazolderivate beständiger sind, wurde bei einem zweiten Versuch versucht, mit Schwefelwasserstoff und Ammoniak ein solches zu erhalten, aber ohne Erfolg.

Diazo-ketobernsteinsäure-äthylester[1]).

$COOC_2H_5.CO.CN_2.COOC_2H_5$.

Oxaläthylestersäurechlorid reagiert mit Diazoessigester etwas schwächer als Oxalylchlorid, doch muß man auch hier unter Verdünnung arbeiten, sonst wird die Reaktion zu heftig.

10 g Diazoessigester in 50 ccm absolutem Äther läßt man zu einer eiskalten Lösung von 12 g Oxaläthylestersäurechlorid in 50 ccm absolutem Äther langsam zufließen. Es macht sich eine lebhafte Stickstoffentwicklung bemerkbar, und die gelbe Farbe wird blasser, jedoch verschwindet sie nicht ganz. Nach 12-stündigem Stehen saugt man den Äther im Vakuum ab und destilliert den Rest im Vakuum.

Unter einem Druck von 11 mm destillierte bei 50° der Chloressigester. Der Rest wird im Hochvakuum destilliert, wobei zu beachten ist, daß die Badtemperatur nicht 130° übersteige, da sich bei höherer Temperatur der Ester explosionsartig zersetzt. Aus demselben Grunde ist es ratsamer, nur Mengen von 3—5 g zu destillieren.

Unter einem Druck von 0.05 mm ging der Diazoketobernsteinsäureester bei 96—100° über (Ausbeute 6.4 g = 68.23 %).

Er stellt ein dickliches, hellgelbes Öl dar, das beim Erhitzen im Glührohr verpufft.

Nach zweimaliger Destillation wurde er zur Analyse gebracht.

0.1936 g Sbst.: 0.3169 g CO_2, 0.0823 g H_2O. — 0.1504 g Sbst.: 17.8 ccm N (20°, 726.5 mm).

$C_8H_{10}O_5N_2$. Ber. C 44.83, H 4.70, N 13.11.
Gef. » 44.64, » 4.81, » 13.18.

Diazo-ketobernstein-äthylestersäure-chlorid,

$COCl.CO.CN_2.COOC_2H_5$.

Oxalylchlorid wirkt auf Diazo-essigsäure-äthylester sehr energisch ein, so daß man in Verdünnung und unter Kühlung arbeiten muß.

Zu einer eiskalten Lösung von 11.5 g Oxalylchlorid in 50 ccm absolutem Äther wurden 10 g Diazoessigester in 25 ccm absolutem Äther langsam zufließen gelassen. Dabei entwickelte sich regelmäßig

[1]) Wolff (A. 333, 10) hat den Körper aus Oxalessigester erhalten, aber nicht analysiert und weiter untersucht.

Stickstoff und die Lösung wurde heller, aber blieb doch noch schwach gelb gefärbt. Nachdem sie eine Nacht gestanden hatte, wurde der Äther und das überschüssige Oxalylchlorid im Vakuum abgesaugt und vom Rest nur der Chloressigester im Vakuum wegdestilliert. Bei 12 mm Druck destillierten bis 50° 5 g Chloressigester. Der Rückstand wurde im Hochvakuum weiter destilliert. Unter einem Druck von 0.01 mm destillierten 5.8 g (64.7 %) des öligen Chlorids bei 84—85°. Letztere Fraktion wurde nochmals im Hochvakuum destilliert und zur Analyse gebracht.

0.2579 g Sbst.: 0.3310 g CO_2, 0.0545 g H_2O. — 0.2850 g Sbst.: 35.37 ccm N (20°, 728.5 mm).

$C_6H_5O_4N_2Cl$. Ber. C 35.20, H 2.46, N 13.70.
Gef. » 35.00, » 2.38, » 13.86.

Der Körper ist ein hellgelbes Öl, dessen Farbe heller ist, als die des Diazoessigesters. Beim höheren Erhitzen verpufft der Körper.

Zur weiteren Charakterisierung wurde das Chlorid in das *p*-Toluidid übergeführt. Es krystallisiert aus heißem, wäßrigem Alkohol in schwach gelb gefärbten, langen, dünnen, filzigen Nadeln, die bei 163—164° unter Zersetzung schmelzen. Beim Erhitzen im Glührohr verpufft es und hinterläßt den Geruch von Tolunitril und Isonitril.

Zur Analyse wurde es aus heißem, wäßrigem Alkohol umkrystallisiert.

0.1897 g Sbst.: 0.3959 g CO_2, 0.0823 g H_2O. — 0.1788 g Sbst.: 24.7 ccm N (18°, 725 mm).

$C_{13}H_{13}O_4N_3$. Ber. C 56.68, H 4.76, N 15.30.
Gef. » 56.92, » 4.85, » 15.46.

Oxalyl-bis-diazoessigsäure-methylester[1]).

$COOCH_3.CN_2.CO.CO.CN_2.COOCH_3$.

6.6 g Oxalylchlorid in 50 ccm Äther und 21 g Diazoessigsäuremethylester in 50 ccm Äther wurden unter guter Kühlung zur Reaktion gebracht und die ätherische Lösung mehrere Tage lang stehen gelassen, wobei sich wenige Krystalle ausschieden, die abfiltriert wurden. Nach Entfernen von Äther und Chloressigester hinterblieb ein dunkelgelbes Harz, das durch Zusatz von Äther und Methylalkohol zur Krystallisation gebracht werden konnte; die hellgelb gefärbten, gut ausgebildeten Krystalle (identisch mit den bereits abfiltrierten) erwiesen sich als Oxalylbisdiazoessigester und besaßen nach

[1]) Diketo-bis-diazoadipinsäure-methylester. Der Äthylester konnte nicht krystallisiert erhalten werden.

viermaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol den Schmp. 96—97°; schwach gelb gefärbte Tafeln. Ausbeute 3.2 g, d. h. 25 % der Theorie.

0.2504 g Sbst.: 0.3481 g CO_2, 0.0593 g H_2O. — 0.1297 g Sbst.: 26.7 ccm N (19°, 702 mm).

$C_8H_6O_6N_4$. Ber. C 37.8, H 2.4, N 22.2.
Gef. » 37.91, » 2.65, » 22.23.

Die Mutterlaugen bestanden aus einem dicken, gelben Öl (N-haltig), das nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte.

Das Bisdiazoprodukt ist in der Kälte völlig haltbar; beim Erhitzen verpufft es; gegen konzentrierte Salzsäure ist es in der Kälte beständig, ebenso verhält es sich gegen Jod, Brom und Oxalylchlorid. Beim Verseifen mit konzentrierter oder verdünnter heißer Salzsäure wird es unter Stickstoffentwicklung rasch verändert; doch es gelang, das erwartete Dichlor-diacetyl[1]) nur durch seinen charakteristischen Geruch zu identifizieren; daneben resultierten zwei Verbindungen vom ungefähren Schmp. 60° und 204°, die nicht näher untersucht wurden.

Gegen Natriummethylat ist der Ester empfindlich; führt man die Spaltung wie die des Benzoyl-diazoessigesters aus, so erhält man neben Oxalsäure Diazoessigsäure-methylester.

---

207. Georg Kalischer und Fritz Mayer: Über die Einwirkung von *o*-Chlor-benzaldehyd auf 1-Amino-anthrachinon.

[Aus dem Wissenschaftl. Laboratorium der Firma Leopold Cassella & Co., G. m. b. H. in Mainkur und dem Chemischen Laboratorium der Universität (Inst. d. Phys. Vereins) zu Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 14. Juli 1916.)

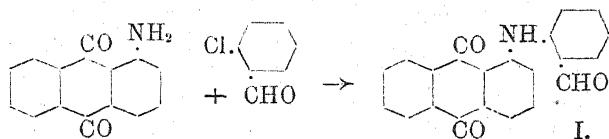
Im D. R.-P. 280711, Kl. 22 b. von 12. 9. 1913 der Firma Leopold Cassella & Co. ist ein Farbstoff beschrieben, welcher durch Erhitzen von *o*-Chlor-benzaldehyd mit 1-Amino-anthrachinon unter Zusatz von säurebindenden Mitteln und etwas Kupfer entsteht. Seine Darstellung läßt die Konstitution ohne weiteres nicht erkennen. Da aus diesem Grunde dem einen von uns (Mayer) die Frage nach der Konstitution der Klärung wert schien, seitens des Erfinders (Kalischer) bereits Versuche in gleicher Richtung im Gange waren, so war eine Vereinigung zu gemeinsamer Arbeit angebracht. Schon heute vor endgültiger Lösung der Aufgabe haben wir die Veröffentlichung der bisher erhal-

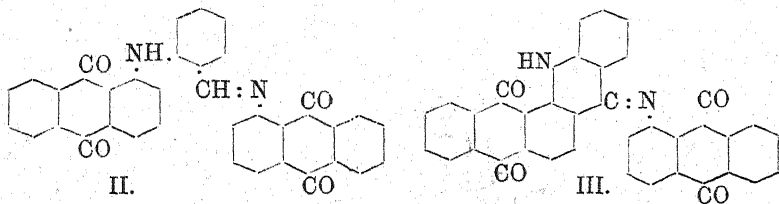
---

[1]) Keller und Maas, C. 1898, I, 24. Schmp. 124°.

tenen Ergebnisse beschlossen. Die Versuche zur Aufklärung der Konstitution werden von dem einen von uns (Kalischer) fortgesetzt[1]).

Der Farbstoff des D. R.-P. 280711 ist nun nicht das einzige Reaktionsprodukt der Einwirkung von *o*-Chlorbenzaldehyd auf 1-Aminoanthrachinon. Vielmehr lassen sich dabei je nach Abänderung der Versuchsbedingungen im ganzen drei verschiedene Verbindungen als Hauptprodukt erhalten. Die Neigung zur Bildung eines Azomethinkörpers (Schiffschen Base)[2]) ist offenbar gering, weil im 1-Aminoanthrachinon die Aminogruppe durch die in *ortho*-Stellung stehende Carbonylgruppe in ihrer Basizität zu stark geschwächt wird. Es gelingt daher bei höherer Temperatur in Nitrobenzollösung, besonders unter Verwendung eines großen Überschusses von *o*-Chlorbenzaldehyd, den *o*-[Anthrachinonyl-1-amino]-benzaldehyd (I.) zu erhalten:

CO NH_2 Cl. + CHO → CO NH. CHO CO CO I.

Die zweite Verbindung, welche man bei der Einwirkung von *o*-Chlorbenzaldehyd auf 1-Aminoanthrachinon erhalten kann, entsteht durch Zusammentritt von 2 Mol. 1-Aminoanthrachinon mit 1 Mol. *o*-Chlorbenzaldehyd, wie auch noch auf andere, gleich zu beschreibende Weise. Aus der Entstehungsweise dieses Körpers folgen 2 Konstitutionsmöglichkeiten, entweder die Bildung eines Azomethins aus der Verbindung (I.) oder die eines Acridon-Abkömmlings, wie die Formelbilder II. und III. zeigen.

CO NH. CH : N CO CO CO II. HN CO C : N CO CO CO III.

Wir haben uns für die Konstitution eines [1-Anthrachinonylimino]-[anthrachinon-2.1-acridons] entschieden.

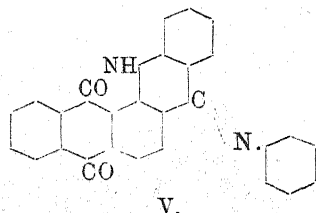
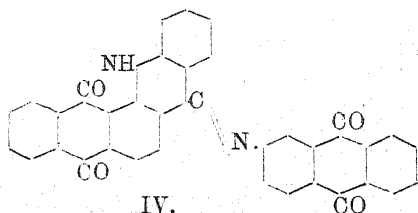
---

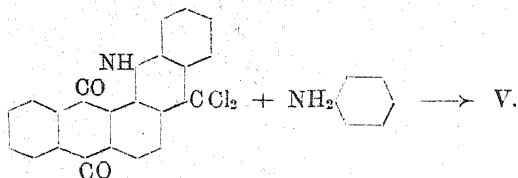
[1]) Die Einwirkung von *o*-Chlor-benzaldehyd und anderer Aldehyde auf schwach basische Amine aller Klassen ist Gegenstand einer Untersuchung, welche im hiesigen Institut in der Durchführung begriffen ist. Ich bitte daher, mir die wissenschaftliche Bearbeitung dieses Gebietes durchaus vorbehalten zu dürfen. Mayer.

[2]) Möhlau, B. 45, 2236 [1912].

Die Gründe sind die folgenden. Die Analyse gewährt keine sichere Entscheidung zwischen beiden Formeln. Es ist uns aber gelungen, aus dem Aldehyd (I.) und 1-Aminoanthrachinon die neue Verbindung ebenfalls zu erhalten, wenn die Einwirkung in Gegenwart eines Oxydationsmittels (Quecksilbersulfat) stattfindet. Formel III. erklärt dies durch die vorausgegangene Wegoxydation von 2 Wasserstoffatomen. Ferner bildet sich bei Einwirkung von Eisessig und Salzsäure auf die neue Verbindung in sicher nachgewiesenen Spaltstücken Anthrachinon-2.1-acridon und 1-Amino-anthrachinon. Auch dies spricht für Formel III., wenn man nicht annehmen will, daß während der Einwirkung das Acridon entsteht.

Wir haben endlich 2 andere Acridonabkömmlinge aus dem Aldehyd (I.) und den entsprechenden Aminen aufgebaut, so das [2-Anthrachinonyl-imino]-[anthrachinon-2.1-acridon] (IV.) und das [Phenyl-imino]-[anthrachinon-2.1-acridon] (V.).

NH, CO, C, N., CO, CO, CO — IV. NH, CO, C, N., CO — V.

Verbindung (V.) entsteht nun auch aus 1-Chloranthrachinon und Aminobenzylidenanilin, wie auch der Aldehyd (I.) aus 1-Chloranthrachinon und *o*-Aminobenzaldehyd entsteht. Jeden Zweifel an der Konstitution von (V.) schließt aber seine Darstellung aus Anilin und dem Einwirkungsprodukt von Phosphorpentachlorid auf das Acridon aus:

NH, CO, CCl_2 + NH_2 ⟶ V., CO

Die Darstellung der Verbindung III. ist uns auf diesem Wege nicht geglückt, weil offenbar die geringe Basizität des 1-Aminoanthrachinons im Wege steht.

Die dritte, bei der Einwirkung von *o*-Chlorbenzaldehyd auf 1-Amino-anthrachinon erhaltene Verbindung ist der blaugrüne Patentfarbstoff, welcher durch Erhitzen der beiden genannten Ausgangsstoffe bei Gegenwart von Acetat in Naphthalinlösung entsteht. Die Analysen des schwer löslichen und daher schwer in reiner Form darstellbaren Kör-

pers deuten darauf hin, daß das Verhältnis von *o*-Chlorbenzaldehyd zu 1-Aminoanthrachinon wie 1:1 ist.

Beschreibung der Versuche.

o-[Anthrachinonyl-1-amino]-benzaldehyd (I.).

2.23 g (1/100 Mol.) 1-Aminoanthrachinon wurden mit 4.2 g (3/100 Mol.) *o*-Chlorbenzaldehyd und 1.59 g (3/200 Mol.) wasserfreier Soda, 13 g frisch destilliertem Nitrobenzol und etwa 0.3 g Naturkupfer im Rundkolben mit Steigrohr unter häufigem Umschütteln oder besser unter Rühren auf 210—220° (Badtemperatur) erhitzt. Sobald die einsetzende Wasserabspaltung nur noch gering geworden ist, wozu etwa 1/2 Stunde Einwirkungsdauer benötigt wird, saugt man die heiße Lösung vom entstandenen Kochsalz und dem Kupfer ab und läßt die neue Verbindung sich ausscheiden. Man erhält so rote Krystalle, welche sich aus Naphtha oder Nitrobenzol, am besten aus Chloroform und Äther umlösen lassen und in reiner Form bei 254° schmelzen. Aus einem Ansatz von 6.69 g 1-Aminoanthrachinon konnten etwa 5.5 g des neuen Aldehydes erhalten werden. Der reine Aldehyd löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit rein grüner Farbe, die beim Erhitzen nach gelb umschlägt. Bei der Reduktion des Aldehydes mit Hydrosulfit und Alkali erhält man eine rotviolette Küpe, welche Baumwolle schwach blauviolett anfärbt.

0.1560 g Sbst.: 0.4441 g CO_2, 0.0572 g H_2O. — 0.1624 g Sbst.: 0.4588 g CO_2, 0.0635 g H_2O. — 0.1000 g Sbst.: 4 ccm N (14.5°, 744 mm).

$C_{21}H_{13}O_3N$ (327.11). Ber. C 77.04, H 4.00, N 4.28.
Gef. » 77.64, 77.05, » 4.10, 4.37, » 4.57.

Durch Erhitzen von 3 g (1/40 Mol.) *o*-Aminobenzaldehyd mit 6 g (1/40 Mol.) 1-Chloranthrachinon und 1.3 g (1/80 Mol.) wasserfreier Soda in 20 g Nitrobenzol als Lösungsmittel bei Gegenwart von etwas Kupferpulver kann man durch kurzes Erhitzen auf 220° (Badtemperatur) den gleichen Körper erhalten. Die Schmelze wird genau, wie oben beschrieben, aufgearbeitet. Man erhält so die Verbindung in überaus reiner Form.

[1-Anthrachinonyl-imino]-[anthrachinon-2.1-acridon] (III.)

4.46 g (2/100 Mol.) 1-Aminoanthrachinon, 1.40 g (1/100 Mol.) *o*-Chlorbenzaldehyd, 0.7 g (1/200 Mol.) wasserfreies Kaliumcarbonat, 13 g Nitrobenzol und 0.7 g Kupferpulver wurden drei Stunden im Kölbchen mit Steigrohr auf 210° (Badtemperatur) erhitzt. Die Mischung färbt sich allmählich violett und wird heiß filtriert. Beim Erkalten scheidet

sich der neu gebildete Acridon-Abkömmling aus, welcher sich aus Chlorbenzol, in dem er mit violetter Farbe schwer löslich ist, umlösen läßt. Man erhält die Verbindung so in schwarzvioletten Nadeln, die sich in Schwefelsäure mit violetter Farbe lösen. Die Ausbeute ist sehr schlecht. Es wurden im Durchschnitt bei obigem Ansatz 2 g Rohprodukt erhalten. Die Küpe ist dunkelgrün und färbt violett auf.

0.1252 g Sbst.: 0.3664 g CO_2, 0.0432 g H_2O. — 0.1214 g Sbst.: 0.3550 g CO_2, 0.0398 g H_2O. — 0.1296 g Sbst.: 0.3742 g CO_2, 0.0416 g H_2O. — 0.1598 g Sbst.: 7.2 ccm N (18°, 746 mm).

$C_{35}H_{18}O_4N_2$ (530.16).

Ber. C 79.22, H 3.42, N 5.28.

Gef. » 79.82, 79.75, 78.72, » 3.86, 3.67, 3.59, » 5.08.

Zu der gleichen Verbindung gelangt man, wenn man 0.5 g Aldehyd (I.) mit 0.4 g 1-Aminoanthrachinon, 4 ccm Nitrobenzol und einigen Krystallen Quecksilbersulfat am Steigrohr eine halbe Stunde kocht. Beim Erkalten krystallisiert das Acridon (III.) aus, in manchen Fällen durch etwas Farbstoff verunreinigt, von dem man durch Umlösen aus Chlorbenzol trennen kann.

Erhitzt man die neue Verbindung trocken über freier Flamme so hoch, bis ein rotes Sublimat auftritt, dann bleibt eine stahlblau glänzende Masse zurück. Das Sublimat besteht aus freiem 1-Amino-anthrachinon, das restlos aus der zurückbleibenden Masse durch heißen Alkohol entfernt werden kann und durch Schmelzpunkt und Mischprobe als solches erkannt wurde. Der Rückstand ist ein blaugrüner Farbstoff, der sich aus Chinolin umlösen läßt und in allen Reaktionen mit dem später zu besprechenden Farbstoff des Patentes übereinstimmt. Auch die Analysenwerte liegen denen des Patentfarbstoffes nahe.

4.468 mg Sbst.: 13.095 mg CO_2, 1.29 mg H_2O. — 4.998 mg Sbst.: 0.196 ccm N (19°, 740 mm).

Gef. C 79.93, H 3.23, N 4.46.

Spaltung des [1-Anthrachinonyl-imino]-[anthrachinon-2.1-acridons].

1 g der neuen Verbindung wurde mit 32 ccm Eisessig und 8 ccm Salzsäure 1.19 am Rückflußkühler 3 Stunden zum Kochen erhitzt. Die anfänglich violette Farbe schlug nach braun um. Der ausgeschiedene Niederschlag wurde nach dem Erkalten abfiltriert und bestand aus Anthrachinon-2.1-acridon. Zum Nachweis wurden seine Eigenschaften mit dem nach Ullmann[1]) hergestellten Acridon ver-

---

[1]) A. 381, 1 ff. [1911].

glichen. Beide lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure mit der gleichen braunroten Farbe, die Lösung gibt mit Wasser verdünnt einen violetten Niederschlag. Die Küpe ist blauviolett, damit gefärbte Baumwolle geht beim Verhängen über orangerot in ein blaustichiges Rot über. Aus beiden ist endlich das von Ullmann beschriebene Bromid hergestellt worden. Die verschiedenen Proben zeigten gleiche Eigenschaften und schmolzen bei 335° bzw. 339°.

In der Eisessiglösung befand sich 1-Aminoanthrachinon, welches abgetrennt und durch Schmelzpunkt und Mischprobe nachgewiesen wurde.

[2-Anthrachinonyl-imino]-[anthrachinon-2.1-acridon] (IV.).

1.6 g (1/200 Mol.) [Anthrachinonyl-imino]-benzaldehyd (I.) wurden mit 1.1 g (1/200 Mol.) 2-Aminoanthrachinon und 12 ccm Nitrobenzol und einem Krystall Quecksilbersulfat am Steigrohr 2 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die ausgeschiedene Masse abfiltriert, getrocknet und mit Wasser ausgekocht. Ausbeute 1.7 g. Der Körper läßt sich aus Nitrobenzol umlösen und gibt mit Schwefelsäure eine rotviolette Färbung.

0.1434 g Sbst.: 0.4203 g CO_2, 0.0495 g H_2O. — 0.2061 g Sbst.: 0.5994 g CO_2, 0.0732 g H_2O. — 0.1608 g Sbst.: 8 ccm N (11°, 743 mm).

$C_{35}H_{18}O_4N_2$ (530.16). Ber. C 79.22, H 3.42, N 5.28.
Gef. » 79.94, 79.32, » 3.86, 3.97, » 5.28.

[Phenyl-imino]-[anthrachinon-2.1-acridon] (V.).

3.2 g (1/100 Mol.) [Anthrachinonyl-imino]-benzaldehyd (I.) wurden mit 0.93 g (1/100 Mol.) frisch destilliertem Anilin, 8 ccm Nitrobenzol und einem Krystall Quecksilbersulfat 2 Stunden zum Sieden erhitzt. Die Masse färbt sich violett. Nach dem Erkalten wurde das Ausgeschiedene abfiltriert, getrocknet und mit heißem Wasser so lange gewaschen, bis kein Quecksilber mehr nachweisbar war. Der Körper läßt sich aus Nitrobenzol umlösen und bildet schöne kupferglänzende Krystalle. Ausbeute 2.5 g. Die Küpe ist rotviolett und färbt Baumwolle blau an.

38.45 mg Sbst.: 113.2 mg CO_2, 13.2 mg H_2O. — 39.87 mg Sbst.: 117.6 mg CO_2, 14.1 mg H_2O.

$C_{27}H_{16}O_2N_2$ (400.15). Ber. C 80.97, H 4.03.
Gef. » 80.29, 80.44, » 3.84, 3.96.

Den gleichen Körper erhält man, wenn man 3.25 g (1/100 Mol.) Anthrachinon-2.1-acridon mit 3.03 g (1.5/100 Mol.) Phosphorpentachlorid und 10 ccm Nitrobenzol auf 150° (Temperatur in der Flüssigkeit gemessen) erhitzt und eine Stunde unter sehr häufigem Umrühren bei dieser Temperatur beläßt. Sodann läßt man erkalten, filtriert die ausgeschiedene Chlorverbindung ab und wäscht mit Nitrobenzol nach, welches man schließlich mit Äther verdrängt. Das trockne Produkt

übergießt man mit Anilin, wobei unter starker Erwärmung und Farbumschlag von braun nach blau der Acridon-Abkömmling entsteht. Die Übereinstimmung mit dem auf dem ersten Wege erhaltenen Körper ergibt sich aus Krystallform, Küpe, Löslichkeit, wie auch der Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure.

Erhitzt man 5.94 g (3/100 Mol.) *o*-Aminobenzylanilin mit 1.26 g (3/100 Mol.) 1-Chloranthrachinon und 1.56 g (3/200 Mol.) und etwas Kupferpulver in 15 g Nitrobenzol gelöst, so erhält man eine rotviolette Lösung, welche bei längerem Kochen nach blauviolett umschlägt. Man filtriert heiß vom Ungelösten ab und erhält aus der erkaltenden Mutterlauge 1 g des Acridon-Abkömmlings.

Wird 1 g der Verbindung gleichviel welcher Darstellung mit 24 ccm Eisessig und 6 ccm Salzsäure 1.19 3 Stunden gekocht, so erhält man wiederum Acridon, das in allen Reaktionen mit dem von Ullmann beschriebenen Acridon ebenfalls übereinstimmt.

Farbstoff nach Patent 280711.

10 g 1-Aminoanthrachinon, 8 g *o*-Chlorbenzaldehyd, 20 g Naphthalin, 10 g geschmolzenes Kaliumacetat und 0.4 g Kupferchlorür wurden im Metallbad etwa 8 Stunden auf 225—230° (Badtemperatur) erhitzt. Die warme Schmelze wurde mit Naphtha verdünnt und der entstandene Niederschlag nach dem Filtrieren nacheinander mit heißem Anilin und stark verdünnter Salzsäure ausgezogen. Der so erhaltene Farbstoff bildet ein blaues Pulver, das sich in konzentrierter Schwefelsäure mit blaugrüner Farbe löst, eine violettrot gefärbte Küpe gibt, die Baumwolle blaugrün anfärbt. Beim Betupfen mit Säure schlägt die Farbe nach blau um. Aus dem Ansatz wurden etwa 3.5 g Farbstoff erhalten, der zweimal aus siedendem Chinolin, in dem er auch in der Hitze schwer löslich ist, umgelöst wurde.

0.1278 g Sbst.: 0.3776 g CO_2, 0.0436 g H_2O. — 0.1312 g Sbst.: 0.3898 g CO_2, 0,0440 g H_2O. — 7.815 mg Sbst.: 23.110 mg CO_2, 2.235 mg H_2O. — 0.1670 g Sbst.: 6.40 ccm (17°, 740 mm). — 50.41 mg Sbst.: 2.2 ccm N (17°, 721 mm).

Analyse aus einem anderen Ansatz:

0.1215 g Sbst.: 0.5670 g CO_2, 0 0421 g H_2O. — 4.564 mg Sbst.: 13.28 mg CO_2, 1.43 mg H_2O.

$C_{42}H_{22}O_4N_2$ (618.20) = 2 Mol. 1-Aminoanthrachinon + 2 Mol. *o*-Chlorbenzaldehyd — (2 HCl + 2 H_2O).

Ber. C 81.53, H 3.59, N 4.53.

Gef. » 80.58, 81.02, 80.65, » 3.82, 3.75, 3.2, » 4.31, 4.75.

Anderer Ansatz:

C 80 07, 79.35, H 3.88, 3.51.

208. H. Wichelhaus und M. Lange: Über Bestandteile des Holzes, welche Färbungen hervorrufen.

(Eingegangen am 4. Aupust 1916.)

Die Bestandteile des Holzes, welche mit Phloroglucin und Salzsäure, mit Anilinsulfat usw. lebhafte Färbungen geben, sind schon oft Gegenstand von Untersuchungen gewesen, ohne daß ihre Natur mit Sicherheit festgestellt werden konnte.

So hat V. Grafe eingehende »Untersuchungen über die Holzsubstanz« mitgeteilt[1]).

Er kommt zu dem Schluß, daß die Holzsubstanz, die sich mit der Cellulose in ätherartiger Verbindung befindet, die Färbungen hervorruft, aber kein chemisches Individium ist, sondern aus Vanillin, Methylfurfurol, Brenzcatechin und Coniferin besteht.

Vanillin und Phloroglucin geben ja bei Gegenwart von Salzsäure eine rote Farbe; diese ist aber viel gelblicher als die auf der Holzfaser entstehende.

Nachdem wir einen großen Teil der in der Literatur beschriebenen Versuche, die farbgebenden Stoffe aus dem Holze abzuspalten, wiederholt hatten, ergab es sich, daß die Hydrolyse mit Wasser bei 180° am besten zum Ziele führt.

Wir veränderten aber das Grafesche Verfahren so, daß wir nicht unter Druck arbeiteten, sondern das Holz mit überhitztem Wasserdampf bei 180° behandelten.

Auf diese Weise wurden die Spaltprodukte bei ihrer Entstehung durch den strömenden Dampf sogleich fortgeführt und nicht weiter verändert.

Wir erhielten aus dem wäßrigen Destillat durch Ausschütteln mit Äther ein beim Verdunsten des letzteren zurückbleibendes Öl, welches nicht nach Vanillin riecht.

Es gibt mit Phloroglucin und Salzsäure einen Farbstoff, welcher mit dem auf dem Holze entstehenden übereinzustimmen scheint.

In dem wäßrigen Destillat bleiben nach dem Ausäthern Stoffe zurück, welche mit Phloroglucin und Salzsäure zuerst schwach rot, dann aber grünlichbraun werden.

Es handelt sich also nun darum, größere Mengen der in verhältnismäßig geringem Maße entstehenden Spaltprodukte darzustellen. Weil dies längere Zeit erfordert, machen wir diese vorläufige Mitteilung.

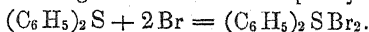
Technologisches Institut der Universität Berlin.

[1]) V. Grafe, M. 25, 987 ff [1904].

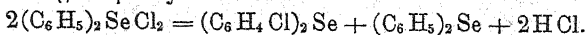
209. Karl Lederer: Darstellung halogensubstituierter Tellurverbindungen.

(Eingegangen am 31. Juli 1916.)

Krafft und Vorster[1]) erhielten bei der Einwirkung von Brom auf die Phenylsulfide ein kernsubstituiertes Bromdiphenylsulfid. Dasselbe Resultat erzielte Bourgeois[2]); Boeseken[3]) hat jedoch Beobachtungen gemacht, die darauf hindeuteten, daß der Substitution des Diphenylsulfides durch Brom Additionsverbindungen vorausgehen. Fries und Vogt[4]) haben nun vor einiger Zeit die Einwirkung von Brom auf Diphenylsulfid näher untersucht. Eine gut gekühlte Hexanlösung von Diphenylsulfid gibt mit Brom das Diphenylsulfoniumdibromid:

$$(C_6H_5)_2S + 2Br = (C_6H_5)_2SBr_2.$$

Dieses Dibromid dissoziiert leicht schon bei gewöhnlicher Temperatur in Brom und Diphenylsulfid. Das so abgespaltene Brom ist sehr reaktionsfähig und wirkt substituierend. Unter den Zerfallprodukten haben Fries und Vogt neben dem Diphenylsulfid ein Mono- und Dibromdiphenylsulfid nachgewiesen.

Ähnlich verhält sich das entsprechende Chlorid[5]). Was das Diphenylselenid anbetrifft, so verbindet es sich leicht mit Chlor und Brom zu beständigen Additionsprodukten. Nach Krafft und Lyons[6]) zerfallen diese Verbindungen beim Erhitzen auf höhere Temperaturen in ein Dihalogendiphenylselenid:

$$2(C_6H_5)_2SeCl_2 = (C_6H_4Cl)_2Se + (C_6H_5)_2Se + 2HCl.$$

Was nun das Diphenyltelluroniumdichlorid und das entsprechende Dibromid anbetrifft, so werden dieselben, wie ich fand, beim Erhitzen auf höhere Temperaturen nicht in halogensubstituierte Telluride verwandelt; die beiden Halogenatome bleiben fest an das Telluratom gebunden[7]). Es gelang mir jedoch, das Di-*p*-chlorphenyltellurid durch die Einwirkung von *p*-Chlorphenylmagnesiumbromid auf Tellurdibromid zu erhalten, dasselbe wurde in Form des Dibromids isoliert. Die entsprechende bromsubstituierte Verbindung wurde analog erhalten.

Experimenteller Teil.

Di-*p*-chlorphenyl-telluroniumdibromid,

$$Cl\langle__\rangle Te(Br)_2 \langle__\rangle Cl.$$

40.6 g *p*-Chlorbrombenzol und 5 g Magnesium wurden wie üblich in Reaktion gebracht. Nach $1\frac{1}{2}$-stündigem Erwärmen auf dem Wasser-

[1]) B. 26, 2818 [1893]. [2]) B. 28, 2321 [1895].
[3]) R. 29, 316 [1910]. [4]) A. 381, 344—345 [1911].
[5]) A. 381, 341 [1911]. [6]) B. 30, 2834 [1897]. [7]) A. 391, 326—334 [1911].

bade ist fast das ganze Magnesium in Lösung gegangen. In diese Lösung wurden dann 20 g Tellurdibromid langsam eingetragen. Nach 3-stündigem Kochen auf dem Wasserbade fügt man zur Lösung 50 ccm Benzol und zersetzt unter guter Kühlung mit Wasser. Der Äther und das Benzol wurden im Kohlensäurestrom abdestilliert. Im Vakuum entfernt man dann die Feuchtigkeit und event. noch vorhandenes *p*-Chlorbrombenzol. Der im Kolben verbleibende Rückstand erstarrt beim Erkalten und wird in ungefähr 250 ccm absolutem Äther gelöst, von einer geringen Menge weißen Rückstandes abfiltriert und mit Brom unter Kühlung versetzt. Es bildet sich ziemlich rasch ein gelber, krystallinischer Niederschlag, der abgesaugt wird. Beim Verdunsten des Äthers werden weitere Mengen Dibromid erhalten. Die Gesamtausbeute an Dibromid betrug 19.1 g. Das Dibromid löst sich bereits bei gewöhnlicher Temperatur in Benzol, Toluol, Xylol, Chloroform und in Schwefelkohlenstoff. Das Dibromid löst sich leicht beim Erwärmen in Kohlenstofftetrachlorid; es löst sich nur sehr schwer in Methyl- und Äthylalkohol, in Benzin ist es so gut wie unlöslich. Das Bromid wird aus einem Gemisch von Benzol und Benzin umkrystallisiert. Es schmilzt zwischen 184° und 185°, gegen 180° beginnt es zu sintern. Zur Analyse wurde die Substanz bei 125° getrocknet.

0.1238 g Sbst.: 0.1298 g CO_2, 0.0168 g H_2O.

$C_{12}H_8Cl_2TeBr_2$. Ber. C 28.40, H 1.56.

Gef. » 28.59, » 1.50.

Einwirkung von Tellurdibromid auf *p*-Bromphenylmagnesiumbromid.

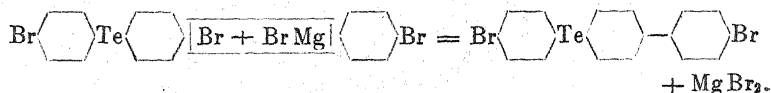
50 g *p*-Dibrombenzol und 5 g Magnesium wurden mit 100 ccm absolutem Äther übergossen und mit einem halben Gramm Jod versetzt. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade beginnt die Reaktion sehr bald. Nach 3—4 Stunden ist das ganze Magnesium in Lösung gegangen. In die so bereitete Grignard-Lösung trägt man langsam 20 g Tellurdibromid ein und erwärmt das Reaktionsgemisch während 3 Stunden auf dem Wasserbade, fügt 50 ccm Benzol hinzu und zersetzt unter guter Kühlung mit Eiswasser. Im Kohlensäurestrom destilliert man den Äther und das Benzol ab; im Vakuum entfernt man die letzten Reste von Feuchtigkeit und eventuell noch vorhandenes Dibrombenzol. Im Kolben verbleibt ein rötliches, rasch erstarrendes Öl, das in 450 ccm Äther gelöst wird. Versetzt man diese Lösung mit Brom, so bildet sich sofort ein gelber Niederschlag, der abgesaugt wird. Die Ausbeute beträgt 6.5 g (A). Beim Verdampfen des Äthers bis auf ca 100 ccm schied sich wieder ein gelber, krystallinischer Körper aus (B).

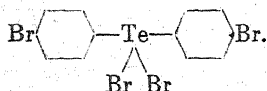
Ausbeute 7.5 g. Aus den 100 ccm schieden sich beim Verdampfen des Äthers nochmals 3.9 g desselben krystallinischen Körpers wie B aus, jedoch weniger rein. Die Subslanz A wurde mit Benzol extrahiert. Man erhält auf diese Weise einen gelblichen, in Benzol und allen anderen Lösungsmitteln unlöslichen Körper, der bei 260° noch nicht geschmolzen war.

0.1763 g Sbst.: 0.1976 g AgBr.

$C_{18}H_{12}TeBr_4$. Ber. Br 47.37. Gef. Br 47.70.

Das Analysenresultat für Brom deutet darauf hin, daß es sich um das *p*-Bromphenyl-*p'*-bromdiphenylyl-telluroniumdibromid handelt. Dasselbe entsteht dadurch, daß ein geringer Überschuß von *p*-Bromphenylmagnesiumbromid mit dem entstandenen Di-*p*-bromphenyltellurid in Reaktion tritt:

$$Br\langle\,\rangle Te\langle\,\rangle \boxed{Br + BrMg} \langle\,\rangle Br = Br\langle\,\rangle Te\langle\,\rangle - \langle\,\rangle Br + MgBr_2.$$

Die Substanz B ist das erwartete Di-*p*-bromphenyl-telluroniumbromid:

$$Br\langle\,\rangle - \underset{Br\;\;Br}{\overset{}{Te}} - \langle\,\rangle Br.$$

Dasselbe löst sich sehr leicht beim Erwärmen in Benzol, Toluol, Xylol und in Kohlenstofftetrachlorid; in Chloroform und in Schwefelkohlenstoff löst es sich bereits in der Kälte, in Methyl- und in Äthylalkohol löst sich der Körper nur sehr schwer, in Benzin ist er so gut wie unlöslich. Das Dibromid wird aus einem Gemisch von Benzol und Benzin umkrystallisiert. Man erhält so das Dibromid in Form eines schönen, gelben, krystallinischen Körpers. Unter dem Mikroskop sieht man kleine Nädelchen. Das so erhaltene Dibromid schmilzt bei 192—193° unter vorhergehendem Sintern von 189° ab; nochmals aus Benzol-Benzin umkrystallisiert, schmilzt das Dibromid zwischen 195—196°; von 192° ab sintert es.

0.1638 g Sbst.: 0.1454 g CO_2, 0.0222 g H_2O. — 0.2180 g Sbst.: 0.2744 g AgBr.

$C_{12}H_8Br_4Te$. Ber. C 24.02, H 1.33, Br 53.37.
Gef. » 24.20, » 1.50, » 53.57.

Zur Darstellung der Grignard-Lösungen ist es nicht zu empfehlen, Magnesiumpulver oder die in Handel gebrachten »Späne nach Grignard« zu verwenden.

Zur Darstellung der Grignard-Lösungen habe ich stets Magnesiumband verwendet. Dasselbe wurde kurz vorher mit Sandpapier blank gerieben und in kleine Teile zerschnitten. Dieses so vom Oxyd befreite Magnesium geht vollständig in Lösung.

Brüssel, am 29. Juli 1916.

---

210. Franz Skaupy: Chemische Reaktionen bei elektrischen Entladungen in einer Edelgas-Hilfsatmosphäre. (Vorläufige Mitteilung.)

(Eingegangen am 22. Juli 1916.)

Vor kurzem habe ich Experimente beschrieben,[1]) welche zeigten, daß bei Durchgang von Gleichstrom durch Gasgemische auch dann, wenn die Komponenten gegen einander indifferent sind, Entmischungen eintreten, und daß die Größe der Ionisierungsspannung der Komponenten für die Entmischung maßgebend ist. Schickt man nun Gleichstrom durch dampfförmige oder gasförmige chemische Verbindungen, welche bekanntlich immer und unter dem Einfluß der Entladung sogar meist erheblich dissoziiert sind, so muß, da die Ionisierungsspannungen der Komponenten der Verbindung im allgemeinen von einander verschieden sein werden, vor allem eine Entmischung des dissoziierten Teiles eintreten, welche dann eine Verschiebung des Gleichgewichtes und dadurch eine weitere Dissoziation der in der Mitte der Entladungsbahn vorhandenen Verbindung bewirkt. Ist Gelegenheit vorhanden, daß an den Enden der Strombahn die Komponenten abgeschieden bezw. abgeführt werden, so kann auf diese Weise eine vollständige Zerlegung der Verbindung durchgeführt werden. Zur Aufrechterhaltung der für diesen Prozeß nötigen elektrischen Entladung sind im allgemeinen hohe Spannungen erforderlich. Man gelangt jedoch zu niedrigen Spannungen und hohen Strömen, wenn man als Träger der Entladung stark verdünnte Edelgase verwendet. Diese gewähren den weiteren Vorteil, daß sie auf die Elektrodenmaterialien chemisch nicht einwirken und man überdies die reagierenden Bestandteile von den Elektroden fernhalten kann, wenn durch Anordnung von Kondensations- oder Absorptionsvorrichtungen in der Nähe der Elektroden dafür gesorgt ist, daß an der Elektrode das Edelgas allein die Stromleitung unterhält, während

[1]) Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft **1916**, 230.

in dem mittleren Teil des Rohres sich die reagierenden Substanzen befinden. Ein Fall dieser Art ist die Zerlegung leicht flüchtiger Metallhalogenverbindungen, wie z. B. Aluminiumchlorid. Führt man dessen Dampf in geringer Konzentration in der Mitte des Entladungsrohres zu, während die Entladung durch das Edelgas aufrecht erhalten wird, so wandert das Aluminiummetall infolge seiner niedrigen Ionisierungsspannung zur Kathode und kann vor derselben z. B. in einer Erweiterung des Entladungsrohres abgeschieden werden, wenn gleichzeitig das Halogen an der Anode oder vor der Anode chemisch gebunden wird.

Eine weitere Anwendung der Edelgas-Hilfsatmosphäre ist bei solchen Reaktionen möglich, bei welchen zwar keine Entmischung der Bestandteile eintritt, sondern unter dem Einfluß des Stromes, der in diesem Falle auch Wechselstrom sein kann, irgend eine beliebige Reaktion in dem zugeführten Dampf sich abspielt. Leitet man z. B. gasförmigen Kohlenwasserstoff in der Mitte der Entladungsbahn in das stromdurchflossene Edelgas ein, so tritt Polymerisation ein und die viel höher flüchtigen Reaktionsprodukte scheiden sich an den kälteren Stellen des Rohres ab. Es findet in diesem Falle infolge der niedrigen Temperatur des Entladungsraumes keine Verkohlung statt, wie dies z. B. bei Lichtbögen an den glühenden Elektroden oder in dem hochtemperierten Bogen selbst einzutreten pflegt. Die abgeschiedenen Produkte sind durchscheinend, meist gelblich-braun und stellen höhere Kohlenwasserstoffe vor. Die Reaktionsgeschwindigkeit dieser Umwandlung ist eine ziemlich große, und es ist wohl möglich, auf diese Weise technisch zu hochmolekularen Verbindungen zu gelangen. Natürlich können auch Gemische von Gasen und Dämpfen in die Entladungsbahn eingeführt werden, welche mit einander reagieren. Gemische von kohlenstoffhaltigen Gasen oder Dämpfen und freiem Stickstoff liefern so organische Stickstoffverbindungen, und es erscheint nicht ausgeschlossen, auf diese Weise eine technische Lösung des Stickstoffproblems durchzuführen.

Die verschiedenen Edelgase eignen sich in verschiedenem Grade. Je höher das Spannungsgefälle, desto leichter geht die Reaktion vor sich, daher in Helium am schnellsten, womit nicht gesagt ist, daß Helium immer das geeignetste Hilfsgas darstellt. Für Argon spricht seine Billigkeit und die Möglichkeit der Verwendung niedriger Entladungsspannungen auch bei höherem Druck.

211. Fritz Ephraim und Isaac Kornblum: Über die Natur der Nebenvalenzen. XIII[1]): Komplexe mit Schwefeldioxyd.

(Eingegangen am 18. Juli 1916.)

Kürzlich wurde die Vermutung ausgesprochen[2]), daß die Stabilität komplexer Anionen durch diejenigen Veränderungen im Kation erhöht wird, welche die Stabilität komplexer Kationen verringern. Die Richtigkeit dieses, sich auf eine ganze Reihe von Beobachtungen stützenden Satzes, bezw. sein Gültigkeitsbereich, war noch durch Beibringung weiteren Untersuchungsmaterials zu prüfen. Leider gibt es aber, trotz der Fülle der bekannten anionischen Komplexe, nur wenige Verbindungsreihen, auf die die früher angewandte Vergleichsmethode der Bestimmung des thermischen Zerfallspunktes anwendbar ist.

Eine geeignete Vergleichsreihe hofften wir durch Addition von Schwefeldioxyd an Metallsalze schaffen zu können. Derartige Verbindungen sind früher[3]) zwar schon angeblich erhalten worden, aber nach Waldens[4]) sorgfältigen Untersuchungen sind die hierauf bezüglichen Beobachtungen älterer Autoren unrichtig. Einzig das Kaliumjodid kann nach Walden Schwefeldioxyd aufnehmen, und ferner ist dies schon seit langer Zeit für Aluminiumchlorid festgestellt[5]), das ja überhaupt eine auffällige Verwandtschaft zu verschiedenen Neutralteilen besitzt.

Die Waldenschen »Kalium-sulfonjodide«, $K[J(SO_2)_x]$, sind wohl allgemein als anionisch komplex betrachtet worden[6]). Sie gelten als Analoga der Polyjodide, $K[J(J_2)_x]$. Gelang es nun auf anderem als dem früher beschrittenen Wege, mehr solche »Sulfonjodide« darzustellen, und waren diese imstande, reversibel Schwefeldioxyd abzuspalten und wieder anzulagern, hatten sie ferner wirklich die vermutete Konstitution, so lag hier ein geeignetes Material vor, die frühere Methode der Tensionsbestimmung auf komplexe Anionen anzuwenden.

Es ergab sich wirklich, daß bei Zimmertemperatur oder bei mäßiger Abkühlung eine ganze Reihe solcher Verbindungen existiert

---

[1]) XII. Mitteilung: B. **48**, 1770 [1915].

[2]) F. Ephraim, B. **48**, 624 [1915].

[3]) z. B. Péchard, C. r. **130**, 1188 [1900]; Fox, Ph. Ch. **41**, 458 [1902].

[4]) Ph. Ch. **42**, 432 [1903].

[5]) Zuerst von Adrianowsky, B. **12**, 688 [1879] (Ref.); zuletzt von Ruff (B. **35**, 4454 [1902]) und von Baud, A. ch. [8] **1**, 32 [1904].

[6]) Vergl. Abeggs Handbuch IV, **2**, 450.

reversiblen Zersetzung unterworfen werden kann. Es sind dies aber nur solche der Alkali- und Erdalkalijodide und -rhodanide, ferner, auch bei höheren Temperaturen beständig, solche der Aluminiumhalogenide. Die Jodide gehören zwei verschiedenen Farbtypen an: sie sind gelb oder rot, während die Rhodanide nur gelb sind. Die Farben sind sehr schön. Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht über Existenz, Zusammensetzung und Eigenschaften der Verbindungen. Sie ist nach der Zahl der Moleküle Schwefeldioxyd pro Säurerest geordnet.

I. Jodide.

Mol. SO_2 pro J-Atom	Bruttoformel	Farbe	Dissoz.-Temp. bei 760 mm [1] °	Bildungswärme [2] Cal.
4	$LiJ, 4SO_2$	—	—	—
4	$NaJ, 4SO_2$	hellgelb	5	9.63
4	$KJ, 4SO_2$	rot	6	9.67
4	$RbJ, 4SO_2$	citronengelb	15.5	10.03
4	$CsJ, 4SO_2$	kanariengelb	17	10.89
2	$LiJ, 2SO_2$	bichromatfarb.	—1	9.40
2	$NaJ, 2SO_2$	»	15	10.01
2	$[K, Rb, Cs]J, 2SO_2$	—	—	—
2	$CaJ_2, 4SO_2$	rot	ca. 33	ca. 10.70
2	$SrJ_2, 4SO_2$	»	34	10.74
2	$BaJ_2, 4SO_2$	bichromatfarb.	12.5	9.91
1	LiJ, SO_2	bichromatfarb.	8	9.74
1	$[Na, K, Rb, Cs]J, SO_2$	—	—	—
1	$CaJ_2, 2SO_2$	—	—	—
1	$SrJ_2, 2SO_2$	rot	ca. 42.5	ca. 11.06
1	$BaJ_2, 2SO_2$	gelbrot	49.5	11.34

II. Rhodanide.

Mol. SO_2 pro CNS-Rest	Bruttoformel	Farbe	Dissoz.-Temp. bei 760 mm °	Bildungswärme Cal.
1	$KCNS, SO_2$	kanar. bis citr.-gelb	12.5	9.91
0.5	$KCNS, {}^1/_2 SO_2$	desgl.	49	11.31
0.5	$RbCNS, {}^1/_2 SO_2$	hellmadeira	31.5	10.64
0.5	$CsCNS, {}^1/_2 SO_2$	desgl.	19	10.14
0.25	$Ca(CNS)_2, {}^1/_2 SO_2$	gelb	34	10.74
—	$[Na, NH_4, Sr, Ba]$-Salz	—	—	—

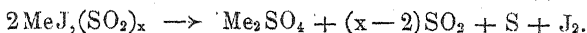
[1]) Einige der Zersetzungspunkte bei Atmosphärendruck sind extrapoliert. Wo und mit welcher Sicherheit dies möglich ist, geht aus dem experimentellen Teil hervor.

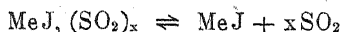
[2]) Berechnet nach der Formel:

$$\log p = -\frac{Q}{4.571\,T} + 1.75 \log T + 3.3.$$

Die Halogenverbindungen des Aluminiums scheinen mit Schwefeldioxyd weniger gut definierte Verbindungen zu geben. Diese sind daher in obiger Zusammenstellung nicht aufgenommen, werden aber im experimentellen Teil besprochen.

Viele der roten Körper sind auch bei niederer Temperatur und bei Abschluß nach außen nicht unbegrenzt haltbar. Sie zersetzen sich teils sehr schnell, teils nach längerer Zeit unter Bräunung, es scheidet sich Jod ab, während Schwefeldioxyd ausgestoßen und Schwefel in Freiheit gesetzt wird. Die Zersetzung verläuft der Hauptsache nach gemäß dem Schema:

$$2\,MeJ,(SO_2)_x \longrightarrow Me_2SO_4 + (x-2)SO_2 + S + J_2.$$

Die Geschwindigkeit dieser Reaktion nimmt in analogen Reihen mit fallendem Atomgewicht des Zentralmetalls zu, derart, daß Lithiumjodid und Calciumjodid die unbeständigsten Anlagerungsprodukte bilden. Dieser Zerfall, der sich dem reversiblen Vorgang:

$$MeJ,(SO_2)_x \rightleftharpoons MeJ + xSO_2$$

überlagert, hat für die tensimetrischen Messungen die Unbequemlichkeit der kontinuierlichen Druckvermehrung infolge von Schwefeldioxydbildung, und wird um so störender, je höher die Temperatur ist. Die Natur des Metalles beeinflußt also nicht nur die Haftfestigkeit des Neutralteils, sondern die gesamte Stabilität der Körper.

Die Verfärbung, die die roten Salze infolge dieser Zersetzung erleiden, läßt es als möglich erscheinen, daß auch ihre eigene Farbe bereits auf eine Zersetzung der gelben Verbindungen zurückzuführen ist. Dies trifft aber nicht zu, denn einerseits halten sich manche roten Salze noch bei wesentlich höherer als der Darstellungstemperatur lange unverändert, andererseits ist der Farbton zu rein und zu ausgesprochen rot, um den Beginn der durch spätere Jodausscheidung erfolgten Bräunung darzustellen, drittens war es im Falle des Natriumjodids möglich, durch Temperaturerniedrigung den roten Körper wieder in den gelben zurückzuverwandeln. Man hat es daher mit zwei verschiedenen Komplextypen zu tun. Der rote Typus unterscheidet sich auch durch seine merklich größere Löslichkeit in flüssigem Schwefeldioxyd vom gelben. Diese Lösungen haben annähernd die Farben der festen Körper. Die Schmelzen der gelben Körper sind dagegen rotbraun, werden aber beim Erstarren wieder gelb.

Ob diese Verbindungen alle rein anionische Komplexe darstellen, darf füglich bezweifelt werden. Schon die Beeinflussung der Schwefel- und Jodausscheidung durch das Metall beweist eine intensive Affinitätsbetätigung zwischen Schwefeldioxyd und Metall; für nähere Beziehung des Schwefels zum Kation spricht vielleicht auch die Ablagerung von Schwefel an der Kathode bei der Elektrolyse von

Lösungen des Kaliumjodids in flüssigem Schwefeldioxyd[1]). Die meiste Beachtung verdient aber der verschiedenartige Einfluß des Metalls auf die Reihenfolge der Schwefeldioxyd-Abspaltung bei den Jodiden und Rhodaniden. Man sieht nämlich aus obiger Tabelle, daß die Zersetzungstemperatur der Jodalkaliverbindungen mit steigendem Atomgewicht des Metalls steigt, während die der Joderdalkaliverbindungen mit 4 Mol. Schwefeldioxyd umgekehrt mit steigendem Atomgewicht fällt. Wie diese Erdalkaliverbindungen verhalten sich sämtliche Rhodanidverbindungen, während die Erdalkalijodide mit nur zwei Molekülen Schwefeldioxyd sich wieder den Alkaliverbindungen an die Seite stellen. Das Verhalten ist also scheinbar ganz unregelmäßig. Sollte doch nach unseren früheren Erfahrungen angenommen werden, daß die Rhodanidverbindungen und die Erdalkalijodide mit vier Molekülen Schwefeldioxyd den Neutralteil im Kation, alle anderen ihn aber im Anion enthalten.

Eine Lösung dieser Verwicklung ergibt sich aus der Formel der Rhodanide. Die Bruttoformel $MeCNS, 0.5\,SO_2$ zeigt, daß die Rhodanide bimolekular sind. Betrachtet man das bimolekulare Rhodanid als $Me[Me(CNS)_2]$, so ist es verständlich, daß, gemäß den Abegg-Bodländerschen Anschauungen, das kationische Einzelmetall der Stärkung bedarf gegenüber dem anionischen Komplex. Man dürfte daher nicht fehlgehen, wenn man den Rhodaniden die Formel $[Me(SO_2)_x][Me(CNS)_2]$ zuerteilt.

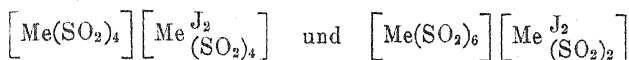
Sind aber die Rhodanide bimolekular, so ist ein gleicher Zustand für die Jodide nicht ausgeschlossen[2]), es könnten dann die Verbindungen wie $NaJ, 4SO_2$ etwa als $\left[Na(SO_2)_4\right]^{\cdot}\left[Na\begin{smallmatrix}J_2\\(SO_2)_4\end{smallmatrix}\right]'$, die Verbindungen wie $BaJ_2, 4SO_2$ als $\left[Ba(SO_2)_6\right]^{\cdot\cdot}\left[Ba\begin{smallmatrix}J_4\\(SO_2)_2\end{smallmatrix}\right]''$ aufgefaßt werden. In derartigen bimolekularen Formeln muß das Schwefeldioxyd mit Wahrscheinlichkeit sowohl im Anion, wie im Kation angenommen werden, denn an einem Ort allein würde seine Menge die Koordinationszahl sechs überschreiten und es müßte entweder eine viel höhere Koordinationszahl oder das Vorliegen von Doppel-Schwefeldioxyd-Molekülen angenommen werden. Erfolgt nun durch Erwärmung Abspaltung des Schwefeldioxyds, so kann diese sowohl am Anion, wie auch am Kation vor sich gehen. Je nachdem die eine oder die andere Abspaltung zuerst eintritt, werden die Verbindungsreihen den Gesetzen komplexer Anionen oder Kationen folgen.

---

[1]) Bagster und Steele, Chem. N. **105**, 157 [1912].

[2]) Nach Turner (Soc. 99, 871 [1910]) sind Jodide in flüssigem Schwefeldioxyd in der Tat assoziiert.

Auch die Farbverschiedenheiten erklären sich dann, indem Isomerien wie:

$$\left[Me(SO_2)_4\right]\left[Me\frac{J_2}{(SO_2)_4}\right] \quad \text{und} \quad \left[Me(SO_2)_6\right]\left[Me\frac{J_2}{(SO_2)_2}\right]$$

möglich werden. Die gelbe Farbe muß dabei nicht unbedingt auf die Wirkung des Schwefeldioxyds zurückgeführt werden, sind doch polymere Jodide, wie Silberjodid, schon an sich gefärbt.

Versuche.

Jodide mit Schwefeldioxyd.

Lithiumjodid mit 1 und mit 2 Mol. Schwefeldioxyd.

Wasserfreies Lithiumjodid absorbiert bei Zimmertemperatur kein Schwefeldioxyd, wohl aber bei 0°.

3.55 g LiJ absorbierten bei Eiskühlung innerhalb von 4 Stunden 2.7 g SO_2, innerhalb weiterer 3 Stunden noch 0.6 g, im ganzen also 3.3 g SO_2, bei längerem Digerieren nichts mehr. Ber. für 2 Mol. SO_2: 3.34 g.

Die Verbindung sieht einheitlich bichromatfarben aus, sie wird mit der Zeit bräunlich und backt etwas zusammen. Sie ist sehr wärmeempfindlich und kann sich selbst im geschlossenen Gefäß bei Zimmertemperatur innerhalb weniger Minuten vollkommen verfärben, wobei sie die Färbung unreinen Jods annimmt. Ihr Druck ist anfangs sehr hoch, nach mehrmaligem Absaugen von Schwefeldioxyd stellte sich folgende Kurve ein:

Temp.:	—5.5	0	6.5°
Druck:	335	475	620 mm.

Es war anzunehmen, daß der anfangs hohe, später niedere Druck zwei verschiedenen Verbindungen entspricht; da die Verbindung völlig trocken war, so war der Anfangsdruck nicht etwa auf in flüssigem Zustande kondensiertes Schwefeldioxyd zurückzuführen. Ein besonderer Versuch zeigte, daß die Verbindung in verflüssigtem Schwefeldioxyd nur sehr wenig löslich ist und daher dessen Dampfdruck nur wenig herabsetzt. Kondensiert man bei niederer Temperatur genau 3 Mol. Schwefeldioxyd auf dem Lithiumjodid, so entsteht kein einheitlicher Körper, sondern ein Brei, der aus einem Bodenkörper mit flüssigem Schwefeldioxyd bezw. Lösung besteht.

Kondensiert man dagegen nur 2 Mol. Schwefeldioxyd, so bemerkt man nichts von Flüssigkeit; ein ganz geringes Zusammenbacken der Masse ist jedenfalls auf Spuren von Feuchtigkeit zurückzuführen. Diese Masse besaß bei —20.5° eine Tension von 273 mm, die sich auch nach mehrmaligem Absaugen wieder herstellte. Im ganzen ergab die Verbindung dann folgende Druckwerte:

Temp.:	—20.5	—14	—11.5	—7.5°
Druck:	270	380	420	510 mm.

Schreibt man diese Punkte der Verbindung LiJ, $2SO_2$ zu, so muß die zuerst erhaltene einer schwefeldioxydärmeren zukommen. Nach mehrmaligem Auspumpen sank der Druck erheblich, eine Neuaufnahme ergab dann folgende Punkte:

Temp.:	—17.5	—4	0°
Druck:	220	365	500 mm.

Diese Kurve ist der ersten wieder sehr ähnlich. Um zu sehen, ob sie einer Verbindung LiJ, SO_2 zukommt, wurde nunmehr genau 1 Mol. Schwefeldioxyd mit 1 Mol. Lithiumjodid vereinigt. Auffallenderweise zeigte auch diese Substanz zuerst einen hohen Druck, nämlich 350 mm bei —12°, aber schon nach mäßigem Abpumpen von Schwefeldioxyd wurde wieder die niedere Kurve erhalten:

Temp.:	—12	—9.5	—7.5	0°
Druck:	250	275	290	450 mm.

Es ist möglich, daß der anfangs zu hohe Druckwert einer nicht völligen mechanischen Durchmischung der Substanz seine Entstehung verdankt.

Natriumjodid mit 2 und 4 Mol. Schwefeldioxyd.

Walden beobachtete bereits, daß sich Natriumjodid in Schwefeldioxydgas gelb färbt, konstatierte aber keine bemerkenswerte Gewichtszunahme. Arbeitet man jedoch bei 0°, so werden sehr leicht mehrere Moleküle des Gases aufgenommen.

Im Laufe eines Tages absorbierten 5.15 g NaJ 5.86 g SO_2; ber. für 2 Mol. SO_3: 4.38; für 3 Mol. 6.57 g. Weitere Mengen werden nicht absorbiert, die Aufnahme entspricht etwa $2^1/_2$ Mol.

Das Produkt ist ganz besonders schön, rot bis bichromatfarben, fest und trocken; es ist auch bei Zimmertemperatur länger haltbar, als die Lithiumverbindung. Es besaß zuerst hohen Druck, gab aber schon nach mäßigem Abpumpen folgende Kurvenwerte:

Temp.:	—20	—11.5	—7.5	—5	0	3	7	11.5	15°
Druck:	73	110	180	210	307	380	478	615	750 mm.

Der Verlauf dieser Kurve ist durchaus regulär.

Mehr als 2 Mol. Schwefeldioxyd nimmt das Natriumjodid in einer Kältemischung auf. Die rote Verbindung färbt sich in dem Gase bei niederer Temperatur hellgelb, der hellgelbe Körper geht bei höherer Temperatur wieder in den roten über. Durch Wägung konnte die Zusammensetzung der leicht zersetzlichen gelben Substanz noch nicht ermittelt werden, ein Vergleich mit der unten besprochenen Caesiumverbindung läßt es aber als sehr wahrscheinlich erscheinen, daß es sich um die Verbindung NaJ, $4SO_2$ handelt. In flüssigem Schwefeldioxyd löst sie sich nur wenig, erniedrigt daher dessen Siedepunkt nur schwach.

Bei —16° wurde z. B. die Tension von 497 mm beobachtet, die derjenigen des reinen flüssigen Schwefeldioxyds sehr nahe kommt. Entfernte man dies, so erhielt man zunächst folgende Werte:

Temp.:	—9	—4.5	—2.5°
Druck:	405	662	697 mm.

Diese Drucke scheinen noch nicht der reinen Verbindung zu entsprechen. Bei weiterem mäßigem Abpumpen sank der Druck nämlich:

bei Temp.:	—2	0°
auf Druck:	510	580 mm

und stellte sich nun auch bei wiederholtem Abpumpen auf diese Höhe ein. Diese beiden Punkte sind also als Elemente der Tensionskurve der reinen gelben Verbindung zu betrachten. Schließlich trat bei weiterem Auspumpen, wobei übrigens die gelbe Verbindung allmählich in die rote überging, ein merklicher Sprung in der Tensionskurve auf; der nun ganz rot gewordene Körper zeigte folgende Drucke:

Temp.:	0	2	5	6.5°
Druck:	290	345	405	450 mm.

Diese Punkte fallen völlig auf den mit der ersten roten Substanz erhaltenen Kurvenzug und stellen sich auch bei wiederholtem weiterem Abpumpen immer wieder ein, bis die Substanz erschöpft ist.

Kaliumjodid mit 4 Mol. Schwefeldioxyd.

Diese Verbindung ist die einzige schon früher bekannte Substanz dieser Gruppe. Sie wurde von Walden sehr ausführlich untersucht, der ihren Schmelzpunkt zu 0.26° und den dabei herrschenden Druck zu 499 mm fand. Wir ermittelten die vollständige Druckkurve, indem wir zunächst den Druck der gesättigten Lösung in flüssigem Schwefeldioxyd bestimmten:

Temp.:	—14.5	—7	—2.5°
Druck:	275	400	510 mm.

Nunmehr entfernten wir aus dieser Lösung soviel Schwefeldioxyd, daß der Druck auch bei erneutem Auslassen von Gas nicht mehr sank, brachten dann die Substanz zum Erstarren und ermittelten damit folgende Druckwerte:

Temp.:	—21	—12	0	1.5	5	5.5	6.5°
Druck:	111	216	483	517	605	635	680 mm.

Dies ist die Kurve der reinen Verbindung. Die Punkte unterhalb 1.5° beziehen sich auf den festen Körper, die anderen auf die Schmelze. Der Schmelzpunkt ist in der ausgezogenen Kurve deutlich zu erkennen.

Die Verbindung besitzt den niedrigsten Schmelzpunkt der beobachteten Schwefeldioxyd-Anlagerungsprodukte. Sie ist auch durch ihre rote Farbe von den analogen Verbindungen unterschieden, die gelb sind. Sie zersetzt sich bei Zimmertemperatur im geschlossenen Gefäß nur langsam unter Bräunung, es ist aber nicht ganz ausgeschlossen, daß die Abweichung in der Färbung bereits auf geringe Zersetzung zurückzuführen ist. Übrigens hat auch die in festem Zustande gelbe Rubidiumverbindung geschmolzen eine ähnliche rötliche Farbe.

Rubidiumjodid mit 4 Mol. Schwefeldioxyd.

Trocknes Rubidiumjodid färbt sich, wenn man es bei Zimmertemperatur mit Schwefeldioxyd behandelt, gelblich, ohne wesentlich an Gewicht zuzunehmen. Bei Eiskühlung wurde dagegen folgende Gewichtszunahme konstatiert:

2.25 g Rubidiumjodid addierten

in Stunden:	4	5	8	10.5	12.5	14.5
Gramm SO_2:	1.70	2.19	2.6	2.8	3.0	3.0
Mol. SO_2:	2.5	3.2	3.8	4.3	4.4	4.4

4 Mol. SO_2 würden 2.7 g entsprechen.

Das Reaktionsprodukt bildete zunächst eine rotbraune Flüssigkeit, die in der Kältemischung zu citronengelben Nadeln erstarrte, beim Erwärmen wieder mit rotbrauner Farbe schmolz, aber immer wieder zum Erstarren zu bringen war. Beim Erstarren entwich ein wenig Schwefeldioxyd, wohl 1 Teil des Überschusses über 4 Mol., der in der Schmelze offenbar mechanisch gelöst war; auch die Krystalle enthielten anfangs noch etwas zu viel Schwefeldioxyd, zweifellos in fester Lösung, denn sie zeigten folgende, relativ flach verlaufende Tensionskurve:

Temp.:	—20.5	—10	—4.5	0°
Druck:	362	416	605	680 mm.

Aber bereits nach geringem Abpumpen von Schwefeldioxyd hatte die Kurve folgende Gestalt angenommen:

Temp.:	0	5	9	10.8	12.5	13.5°
Druck:	289	403	520	577	630	670 mm.

Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 13.5°, einzelne Partien der Substanz, besonders die am Boden befindlichen, schmelzen bereits bei 12.5—13°, was auf die während der Tensionsbestimmung durch Abgabe von Schwefeldioxyd hervorgerufene, unvermeidliche Zersetzung zurückzuführen ist.

Caesiumjodid mit 4 Mol. Schwefeldioxyd.

Vorversuche zeigten, daß das Caesiumjodid bei 0° mehr als 4 Mol. Schwefeldioxyd aufzunehmen vermag, ohne flüssig zu werden. Es wurden daher in einer Kältemischung über 4.85 g Caesiumjodid etwa 5 Mol. Schwefeldioxyd verdichtet. Dabei bildete sich ein schön kanariengelber Bodenkörper und als gesättigte Lösung eine fast farblose Flüssigkeit, die nur wenig Caesiumjodid gelöst enthielt, und sich bezüglich ihres Dampfdruckes nicht wesentlich von reinem flüssigem Schwefeldioxyd unterschied. Sie besaß folgende Tension:

Temp.:	—11.5	—10.5	—9.5
Druck:	575	618	650 mm.

Sie erreicht bei etwa —8° Atmosphärendruck, während reines, flüssiges Schwefeldioxyd bei etwa —10° siedet. Kaliumjodid ist wesentlich leichter im Schwefeldioxyd löslich.

Pumpt man den Überschuß an Schwefeldioxyd ab, so erhält man für den Bodenkörper folgende Tensionskurve:

Temp.:	—20.5	—11.5	—0.5	6	12.5	16°
Druck:	70	130	250	390	590	710 mm.

Auch bei weiterer Entnahme von Schwefeldioxyd stellt sich dieser Druck bei 16° immer wieder her. Anzeichen von Schmelzung sind bei 16° noch nicht vorhanden, so daß also ein deutliches Ansteigen der Haftfestigkeit wie des Schmelzpunktes vom Kaliumjodid- bis zum Caesiumjodid-Additionsprodukt zu beobachten ist.

Bariumjodid mit 2 und 4 Mol. Schwefeldioxyd.

Gepulvertes, wasserfreies Bariumjodid färbt sich bei Zimmertemperatur in Schwefeldioxydgas schwach gelb, ohne an Gewicht wesentlich zuzunehmen. Kühlt man aber auf 0° ab, so werden langsam wesentliche Mengen des Gases absorbiert:

4.01 g BaJ_2 addierten in 24 Stunden 2.7 g SO_2; ber. für 4 Mol. 2.6 g SO_2.

Die Verbindung zeigte folgende, regelmäßig verlaufende Tensionskurve:

Temp.:	0	2.5	7	9	12.5°
Druck:	380	438	560	623	760[1]) mm.

Extrapolation führt für 12.5° zum Atmosphärendruck. Die Substanz ist schön bichromatfarben, im geschlossenen Gefäß selbst bei Zimmertemperatur tagelang haltbar, verfärbt sich aber schließlich doch unter Bräunung.

Anders verläuft die Reaktion, wenn man die Gasanlagerung dadurch zu beschleunigen sucht, daß man flüssiges Schwefeldioxyd auf dem Salze verdichtet. Sie führt dann nämlich zuerst zu einer

[1]) Extrapoliert.

Verbindung, die nicht vier, sondern nur zwei Moleküle Schwefeldioxyd enthält. Der Rest der Flüssigkeit bleibt unabsorbiert, wenigstens während mehrerer Stunden, ja sogar länger als einen Tag, wenn man die Mischung in einer Kältemischung aufhebt. Man kann das überschüssige Schwefeldioxyd leicht abgießen, die geringen Spuren zurückbleibender Flüssigkeit durch Erwärmen auf 0° vertreiben und findet für den Rückstand ein Gewicht, das der Formel BaJ_2, $2\,SO_2$ entspricht. Läßt man das Bariumjodid mit dem flüssigen Schwefeldioxyd allerdings tagelang stehen, so erhält man auch hier schließlich die gleiche Verbindung, wie mit dem gasförmigen Dioxyd. Die Verwendung des verflüssigten Gases bedingt also die Bildung eines Zwischenproduktes, das nur langsam in das Endprodukt übergeführt wird. Der Farbe nach ist BaJ_2, $2\,SO_2$ merklich heller als BaJ_2, $4\,SO_2$, mehr gelblich, wird jedoch nach einigem Stehen dem bichromatfarbenen BaJ_2, $4\,SO_2$ ähnlich.

Bei Gegenwart eines sehr geringen Überschusses von SO_2 zeigte die Verbindung folgende Kurve, die durch ihre charakteristische Flachheit beweist, daß sie nicht diejenige eines chemischen Individuums ist:

Temp.:	−19	−10	0	10°
Druck:	85	115	140	145 mm.

Nach kurzem Auspumpen besaß dann aber der Rest folgende Tension:

Temp.:	15	29	41	49°
Druck:	65	145	390	750 mm.

Diese regelmäßig verlaufende Tensionskurve wurde wieder erreicht, wenn durch erneutes Auspumpen Schwefeldioxyd-Mengen entfernt worden waren. Sie gehört also jedenfalls einem chemischen Individuum an. Bemerkenswert ist, daß die Substanz im Gegensatz zu den analogen Verbindungen der anderen Erdalkalijodide sich selbst bei erhöhten Temperaturen kaum anders zersetzt, als durch Schwefeldioxyd-Abspaltung. Auch die Farbe weist die bei diesen so leicht beobachtete Bräunung nicht auf.

Wiederholung der Versuche führten stets zum gleichen Resultat.

Strontiumjodid mit 2 und mit 4 Mol. Schwefeldioxyd.

In einem Falle addierte Strontiumjodid nur zwei Moleküle Schwefeldioxyd. Obgleich dieser Versuch nicht mehr reproduziert werden konnte, soll er hier angegeben werden, weil seine Beobachtung mit aller Schärfe gemacht und ein Irrtum wenig wahrscheinlich ist.

4.82 g SrJ_2 addierten bei Zimmertemperatur in

Stunden:	1/2	3 1/2	7	11	14
Gramm SO_2:	0.48	1.39	1.54	1.65	1.67
Mol. SO_2:	0.6	1.7	1.9	2.05	2.07

2 Mol. SO_2 würden 1.61 g entsprechen. In Eis fand nur eine ganz unwesentliche Mehraufnahme des Gases statt.

Die Verbindung war zunächst rein rot. Sie besaß bei 0° einen Druck von 30 mm und zersetzte sich bereits bei Zimmertemperatur allmählich unter Bräunung.

In allen anderen beobachteten Fällen wurde die doppelte Menge Schwefeldioxyd aufgenommen. Es genüge folgendes Beispiel:

6.32 g Sbst. addierten bei Zimmertemperatur in

Stunden:	1.25	2.5	5	7.5	10.5
Gramm:	3.84	4.28	4.34	4.36	4.37
Mol. SO_2:	3.25	3.54	3.65	3.7	3.7

Die äußeren Eigenschaften waren wie die der vorigen Verbindung. Die bereits bei Zimmertemperatur beginnende Zersetzung verhinderte die Aufnahme der letzten Mengen des Schwefeldioxyds und ermöglichte die genaue Druckmessung nur bis etwa 20°:

Temp.:	0	6	13	19	25°
Druck:	90	130	186	250	330 mm.

Setzte man die nunmehr gebräunte Substanz wieder niederen Temperaturen aus, so hinterblieb ein Gasrest von Schwefeldioxyd, der nicht wieder resorbiert wurde.

Calciumjodid mit 4 Mol. Schwefeldioxyd.

Die Anlagerungsverbindung des Calciumjodids neigt von allen hier beschriebenen am meisten zur Zersetzung unter Jodabscheidung. Es wurde daher bei zahlreichen, mannigfach variierten Versuchen niemals die reine Verbindung erhalten. Da jedoch stets merklich mehr als drei Moleküle des Gases aufgenommen wurden, so dürfte an der Zusammensetzung des Additionsproduktes kein Zweifel sein. Einer der vielen Versuche sei hier als Beispiel angeführt:

4.07 g CaJ_2 addierten unter Eiskühlung in

Stunden:	$2^1/_2$	$6^1/_2$	9	12	15
Gramm SO_2:	1.71	2.67	2.77	2.82	2.82
Mol. SO_2:	1.9	3.0	3.1	3.2	3.2.

Die anfangs rote Substanz wird bereits während des Einleitens braun. Die Jodabscheidung ist so beträchtlich, daß nach längerem Stehen die schuppenförmigen Jodkrystalle dem bloßen Auge sichtbar sind. Wegen dieser Zersetzlichkeit ist natürlich die Druckaufnahme mit besonderer Unsicherheit verbunden. Die folgenden Werte geben die Drucke an, bei denen das Manometer innerhalb fünf Minuten nur noch um 1—2 mm stieg.

Temp.:	0	7	16	33°
Druck:	46	75	200	760 mm.

Trotz der weitgehenden Zersetzung kann aber auf diese Punkte einiger Wert gelegt werden, denn nach mehrmaligem Abpumpen wurde bei der

Wiederholung der Messung eine sehr ähnliche Kurve wiedergefunden. Eine teilweise Zersetzung ist also auf den Druck des noch unzersetzten Rückstandes ohne bedeutenden Einfluß. Eine solche Neuaufnahme ergab bei:

Temp.:	0	7	17.5	27.5°
Druck:	47	79	240	485 mm.

Überläßt man die frische Substanz, ohne sie zu erhitzen, der Selbstzersetzung bei Zimmertemperatur, so verliert sie innerhalb einer Woche etwa ein Viertel, innerhalb von sieben Wochen etwa die Hälfte des aufgenommenen Gases, dann keine wesentlichen Mengen mehr.

Rhodanide mit Schwefeldioxyd.

Kaliumrhodanid mit 0.5 und 1 Mol. Schwefeldioxyd.

Kaliumrhodanid absorbiert Schwefeldioxyd bei Zimmertemperatur langsam, bei Eiskühlung schneller. Arbeitet man mit einigen Gramm, so ist ein halbes Molekül innerhalb weniger Stunden aufgenommen, die Aufnahme des zweiten halben Moleküls erfordert jedoch mehrere Tage. Bei noch längerem Verweilen im Schwefeldioxydgase werden innerhalb einiger weiterer Tage noch etwa 0.2 Mol. absorbiert, die wahrscheinlich nur mechanisch gelöst sind. Beide Produkte haben fast die gleiche kanarien- bis citronengelbe Farbe. Die Verbindung mit einem Mol. Schwefeldioxyd zeigte folgende Tensionskurve:

Temp.:	—21	0	5	6.5	12	13°
Druck:	85	357	480	515	755	780 mm.

Diese Werte stellten sich bei wiederholtem Absaugen von Schwefeldioxyd immer wieder ein. Schließlich aber trat ein starker Drucksturz ein und man beobachtete folgende Werte:

Temp.:	13.5	39.5	49°
Druck:	78	400	745 mm.

Wurde dann weiter Schwefeldioxyd abgesaugt, so stellten sich diese Werte immer wieder ein. Sie gehören somit zu einer zweiten, wohldefinierten Verbindung. Benutzte man von vornherein ein Präparat, das nur sechs Stunden im Schwefeldioxyd verweilt und ein halbes Molekül des Gases aufgenommen hatte, so ergab dies eine Druck-Temperatur-Kurve, die völlig identisch mit derjenigen des Abbauproduktes war, nämlich:

Temp.:	0	9.5	10.5	23	41.8	47°
Druck:	25	54	60	148	497	693 mm.

Es muß also auf die Existenz der beiden Verbindungen $KCNS, SO_2$ und $KCNS, \frac{1}{2} SO_2$ geschlossen werden. Die Verbindungen sind unterhalb ihrer Dissoziationstemperaturen durchaus beständig, eine Zersetzung wie die Additionsprodukte der Jodide zeigen sie nicht.

Rubidiumrhodanid mit 0.5 Mol. Schwefeldioxyd.

Rubidiumrhodanid absorbiert bei Zimmertemperatur Schwefeldioxyd, indem es sich in eine grünlich-gelbe, etwas feuchte Masse verwandelt, die nicht einheitlich ist. Bei 0° verläuft die Absorption viel schneller, die Substanz verflüssigt sich immer mehr zu einer hell madeirafarbenen Schmelze, die bei einem Gehalt von zwei Molekülen Schwefeldioxyd keine festen Partikeln mehr enthält. Auch dann ist das Absorptionsvermögen noch nicht erschöpft; es wird noch ein weiteres Molekül aufgenommen, vielleicht sogar noch etwas mehr, wobei die Schmelze immer leichtflüssiger und heller wird. Zum Erstarren kann man dieses Produkt, das jedenfalls eine Lösung des Rhodanids in flüssigem Schwefeldioxyd darstellt, in einer Eis-Kochsalz-Kältemischung nicht bringen. Vertreibt man nun wieder soviel Schwefeldioxyd, daß die Zusammensetzung $RbCNS, SO_2$ erreicht ist, so erhält man zwar in einer Kältemischung Krystallisation, aber der Kuchen ist noch von erheblichen Mengen flüssiger Substanz durchsetzt. Erst bei der Zusammensetzung $RbCNS, 0.5\,SO_2$ ist das Produkt einheitlich und fest und zeigt dann folgende Tensionswerte, die auch nach wiederholtem Absaugen von Schwefeldioxyd immer wieder auftreten, also einer chemischen Verbindung entsprechen:

Temp.:	0	11.5	19°
Druck:	74	164	290 mm.

Die gesättigte Lösung der Substanz in flüssigem Schwefeldioxyd zeigte folgende Tensionskurve:

Temp.:	—15	—5	0	3.5°
Druck:	270	400	525	620 mm.

Caesiumrhodanid mit 0.5 Mol. Schwefeldioxyd.

Caesiumrhodanid, das bisher in der Literatur noch nicht beschrieben zu sein scheint, wurde aus Caesiumhydroxyd und Rhodanwasserstoffsäure dargestellt, bei 120°, zuletzt im Vakuum, getrocknet.

0.1637 g Sbst.: 8.4 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

CsCNS. Ber. CNS 30.4. Gef. CNS 29.8.

Die Erscheinungen bei der Addition des Schwefeldioxyds waren die gleichen, wie beim Rubidiumrhodanid beschrieben, doch entstand die Flüssigkeit hier schon bei Zimmertemperatur. Auch hier konnte erst völlige Verfestigung erreicht werden, wenn sämtliches Schwefeldioxyd, bis auf ein halbes Molekül, wieder ausgetrieben war. Die Tensionskurve, die auch nach wiederholtem Absaugen von Schwefeldioxyd immer wieder reproduzierbar war, ergab sich wie folgt.

Temp.:	—15.5	0	9.5	11.5	19°
Druck:	125	310	470	515	735 mm.

Natrium- und Ammoniumrhodanid absorbieren, obwohl sie eine mäßige Gelbfärbung zeigen, weder bei Zimmertemperatur noch bei 0° Schwefeldioxyd in erheblichen Mengen. Mit Lithiumrhodanid wurde kein Versuch angestellt.

Calciumrhodanid mit 0.5 Mol. Schwefeldioxyd.

Calciumrhodanid zersetzt sich ein wenig beim Entwässern. Arbeitet man aber unter vorsichtiger Erwärmung im Vakuum, so verläuft die Zersetzung nicht so weit, daß sie störend wirkt. Bildung einer Flüssigkeit tritt hier nicht ein.

3.58 g Sbst. addierten bei 0° 0.76 Mol. SO_2; ber. für 0.5 Mol.: 0.76 g.

Die Verbindung hat die Farbe des gelben Quecksilberoxyds. Die Tensionswerte waren die folgenden:

Temp.:	—5	0	11.5	19.5	27.5°
Druck:	35	65	170	275	427 mm.

Barium- und Strontiumrhodanid zeigten auch bei 0° keine wesentliche Additionsfähigkeit für Schwefeldioxyd.

Aluminiumhalogenide mit Schwefeldioxyd.

Aluminiumchlorid mit 1 Mol. Schwefeldioxyd.

Die Tension der in der Literatur bereits beschriebenen Verbindung war die folgende:

Temp.:	0	9.5	20.5	38.5	62	100°
Druck:	20	40	65	105	160	250 mm.

Der Verlauf der Kurve ist sehr flach und gänzlich verschieden von dem der bei Alkalijodiden und Rhodaniden beschriebenen Kurven. Die Substanz zeigte keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern ging beim Erwärmen allmählich in einen dickflüssigen Sirup über. Es handelt sich bei der Tensionskurve daher wohl um die einer Schwefeldioxydlösung in teilweise zersetztem Additionsprodukt.

Aluminiumbromid mit Schwefeldioxyd.

8.08 g wasserfreies Aluminiumbromid addierten 1.03 g Schwefeldioxyd; ein halbes Molekül würde 0.97 g entsprechen. Das Aussehen des Produktes gibt keine Gewißheit für Einheitlichkeit, die Tensionskurve verläuft sehr flach, wenn auch steiler als beim Chlorid. Sie ergab folgende Werte:

Temp.:	16	52.5	75	87.5°
Druck:	11	122	215	292 mm.

Beim Erwärmen wird Brom frei.

Aluminiumjodid mit 1 (?) Mol. Schwefeldioxyd.

8.09 g wasserfreies Aluminiumjodid addierten 1.19 g Schwefeldioxyd. 1 Mol. würden 1.27 g entsprechen. Die Addition vollzieht sich unter starker

Erwärmung der Substanz, die Erscheinungen ähneln vollkommen den beim Chlorid beschriebenen. Geringe Jodausscheidung wurde beobachtet. Das Aussehen der Substanz läßt Zweifel an der Reinheit aufkommen. Die flache Tensionskurve zeigt folgende Werte:

Temp.:	17.5	40	54	78	90°
Druck:	10	54	96	212	265 mm.

Versuche, Additionsverbindungen des Schwefeldioxyds an Ferrichlorid oder Chromichlorid darzustellen, blieben erfolglos. Auch Silberjodid und Thallojodid absorbierten das Gas ebensowenig wie Zinnjodid, Cadmiumjodid oder die Chloride und Bromide von Kalium und Natrium.

Anorganisches Laboratorium der Universität Bern.

---

212. H. Stoltzenberg: Die Farbstoffe der Melasse und Entzuckerungsschlempe. I.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 5. August 1916.)

Melasse und Entzuckerungsschlempe von Sirupdicke sind im auffallenden Lichte grün, im durchfallenden rotbraun gefärbt. Neben dem derart fluorescierenden Farbstoff, der dem Ausgangsmaterial leicht durch Alkohol entzogen werden kann, enthalten die Rübenzucker-Abläufe einen braunen, nicht fluorescierenden Farbstoff, der bei der Alkohol-Extraktion zurückbleibt. Mit ihm soll sich der vorliegende Teil der Abhandlung befassen. Er bewirkt, daß beim Verdünnen der Abläufe die Braunfärbung auch im auffallenden Lichte überwiegt.

Gewinnung des braunen Farbstoffes aus Entzuckerungsschlempe.

Der Dickschlempe (in unserem Falle kamen 6 kg mit 4.05 % N zur Verarbeitung) wird der fluorescierende Farbstoff und mit ihm die Hälfte des Stickstoffgehaltes durch dreimaliges, je eine Stunde anhaltendes Durchrühren mit Alkohol (9 l) von 90—96 Gew.-Proz. entzogen. Der Rückstand wird in Wasser gelöst (7 l) und die zur völligen Fällung gerade erforderliche Menge von Bleiessig mit einer Probe von 25 ccm festgestellt. Die Lösung wird mit Bleiessig gefällt (12000 ccm D. A. B. V), der den Farbstoff enthaltende Niederschlag abgenutscht, mit einprozentiger Bleiessiglösung gewaschen, zur Reinigung in heißem Wasser suspendiert und nach dem Erkalten nochmals abgenutscht und gewaschen. (Das klar gelb gefärbte Filtrat enthielt 92 g N, so daß

der dritte Teil des alkoholunlöslichen Stickstoffs im Bleiessig-Niederschlag enthalten war.) Der Niederschlag wird in heißem Wasser aufgeschlämmt und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff zersetzt. Das tiefrot gefärbte Filtrat vom Bleisulfid wird im Vakuum zum Sirup eingedampft und der Sirup mit Wasser (6 l) verdünnt. Nach mehrtägigem Stehen setzt sich ein großer Teil des schwarzen Farbkörpers zu Boden. Nach dem Abgießen der überstehenden Lösung und Aufrühren läßt sich der Farbstoff leicht auf einer großen Nutsche filtrieren. Er wird mit kaltem Wasser gewaschen, in einem Gemisch von 75 Tln. Eisessig und 25 Tln. Wasser gelöst und durch Verdünnen mit viel Wasser wieder gefällt. Der feuchte Farbstoff wird zunächst auf Tonplatten getrocknet, alsdann verrieben und durch anhaltendes Trocknen im Vakuum entwässert.

Eigenschaften.

Der braunschwarze Farbstoff löst sich spielend mit brauner Farbe in Alkalien und Ammoniak. Aus den alkalischen Lösungen wird er durch Ansäuern fast quantitativ gefällt. Er ist in kaltem Wasser sehr wenig, in heißem wenig löslich. Konzentrierte Salzsäure löst beträchtliche Mengen, die beim Verdünnen wieder ausfallen. Von organischen Lösungsmitteln lösen ihn nur die dem Wasser nahestehenden wie Methylalkohol, Alkohol, Glycerin, Aceton, Essigsäure und Phenol, aber auch diese in reinem Zustande selbst beim Erwärmen nur wenig, in erheblichem Maße auf Zusatz von Wasser. Amylalkohol, Essigester, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Petroläther und Benzol lösen ihn nicht.

Die Substanz zersetzt sich beim Erwärmen über 100°. Der Vorgang ist im Schmelzpunktsrohr nur durch das Ansetzen von braunen Tröpfchen im oberen Teile zu erkennen. Auf Quecksilber schien der Körper zwischen 178—180° zu sintern. Er schmilzt in siedendem Wasser zu einem schwarzen Harz zusammen. Er ist geschmacklos und setzt sich beim Kosten harzartig an den Zähnen fest.

Zusammensetzung und chemischer Charakter.

Die Substanz, durch Lösen in Alkali, Fällen mit Chlorwasserstoff und Auswaschen mit Wasser bis zur Chlorfreiheit dargestellt, enthielt etwas Asche. Aus Eisessig-Wasser umgefällt ergab sie folgende Zahlen:

0.1308 g Sbst.: 0.2618 g CO_2, 0.0658 g H_2O. — 0.1879 g Sbst.: 10.8 ccm N (25°, 755 mm).

$C_{20}H_{24}N_2O_9$. Ber. C 55.01, H 5.54, N 6.44, O 33.01.
Gef. » 54.92, » 5.66, » 6.60, » 32.82.

Sie war praktisch aschefrei (0.0008 g).

Die Alkalilöslichkeit der Substanz läßt auf das Vorhandensein von Hydroxylgruppen schließen, die Löslichkeit in konzentrierter Salz-

säure auf das Vorhandensein von basischem Stickstoff. Gegen die Existenz von Carboxylen spricht die Tatsache, daß die Substanz nach dem Lösen in $^1/_{10}$-*n*.Natronlauge nicht durch $^1/_{10}$-*n*.Salzsäure titriert werden konnte. Der geringe Wasserstoffgehalt bei großer Beständigkeit deutet auf eine Ringstruktur des Kohlenstoffkernes, der Farbcharakter, Additionsvermögen und reduzierende Eigenschaften auf das Vorhandensein von Doppelbindungen. Bei der Reduktion in alkalischem Medium (Al + Na OH, Na-Amalgam, Na und Alkohol) entsteht ein graues, flockiges, in Alkali unlösliches Reduktionsprodukt, das säurelöslich ist, in saurem Medium (Zn + HCl) eine klare, schwach gelb gefärbte Lösung. Die Oxydation mit Salzsäure und Kaliumchlorat führt zu einem unlöslichen, flockigen, rostroten Körper, die mit Wasserstoffsuperoxyd in Essigsäure und Natronlauge zu hellen, löslichen Oxydationsprodukten. Permanganat wird in saurer Lösung sofort entfärbt, Bromwasser liefert ein schwer lösliches, rostbraunes Additionsprodukt.

Menge des Farbkörpers.

Aus 1 kg Dickschlempe konnten insgesamt etwa 3 g Farbstoff gewonnen werden. 1 kg Melasse würde also rund 1.2 g Farbstoff enthalten.

Verarbeitung des Filtrates.

Das Filtrat vom Farbstoff wurde im Vakuum zum Sirup eingeengt und mit 96-proz. Alkohol aufgenommen. Hierdurch schied sich eine feste, zum Teil krystallisierte, zum Teil harzige, weiße Masse ab, die sich nach dem Abgießen der Mutterlauge und Auswaschen mit Alkohol als eine sehr hygroskopische Säure von stark saurem, angenehm vollem Geschmack erwies. Mit dem Filtrat von der weißen Säure wurden die Operationen, die zur Gewinnung des Farbstoffs und der Säure geführt hatten — Eindampfen zum Sirup und Aufnehmen mit Wasser und Eindampfen des Filtrats zum Sirup und Aufnehmen mit 96-proz. Alkohol —, wiederholt und von beiden Stoffen nochmals reichliche Mengen gewonnen. In dem zurückbleibenden, schwarzbraunen Sirup trat nunmehr neben dem sauren ein stark bitterer, adstringierender Geschmack zutage. Über die Verarbeitung von Säure und Ablauf soll später berichtet werden.

---

213. Åke Tiberg: Zur Kenntnis der Äthylen-thioglykolsäure und ihrer Oxydationsprodukte.

(Eingegangen am 15. Juli 1916.)

Ein kurzer Bericht über die Darstellung und einige Eigenschaften der Äthylenthioglykolsäure ist früher von Ramberg und mir veröffentlicht worden[1]). Da hierbei aber hauptsächlich auf die Komplexbildungsfähigkeit der Säure Gewicht gelegt wurde, dürfte eine nähere Beschreibung der Säure selbst, ihrer Salze, Ester, Oxydationsprodukte u. a. m. einiges Interesse beanspruchen können.

Die Äthylenthioglykolsäure nimmt bei Behandlung mit Brom in wäßriger Lösung zwei Atome Sauerstoff auf und liefert eine zweibasische Säure $C_6H_{10}O_6S_2 + 2H_2O$. Um die Konstitution dieser Säure zu entscheiden, wurden einige Zentigramm mit einer Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig übergossen. Die Lösung wurde schon bei Zimmertemperatur gelb gefärbt, wodurch die Gegenwart der Sulfoxydgruppe (SO) angezeigt wurde[2]). Das Oxydationsprodukt dürfte somit als Äthylensulfoxy-essigsäure von der Konstitution $HO.CO.CH_2.SO.CH_2.CH_2.SO.CH_2CO.OH$ aufzufassen sein.

Analog mit dem Verhältnis bei der Thiodiglykolsäure wurden bei der Oxydation zwei Mole Brom von einem Mol der Säure verbraucht, d. h. ein Mol Brom pro Schwefelatom, ehe die Bromfarbe bestehen[3]) bleibt. Der Reaktionsverlauf ist somit $(HO.CO.CH_2.S)_2C_2H_4 + 2Br_2 + 2H_2O = (HO.CO.CH_2.SO)_2C_2H_4 + 4HBr$.

Indessen geht die Reaktion zum größten Teil in anderer Richtung und ich hoffe, bei einer anderen Gelegenheit auf diese Untersuchung zurückkommen zu können.

Durch Kaliumpermanganat wird die Äthylenthioglykolsäure zu Äthylensulfon-essigsäure, $(HO.CO.CH_2.SO_2)_2C_2H_4$ oxydiert, welche durch Bromwasserstoff in Eisessig nicht reduziert wird. Die Oxydation mit Brom liefert also hier keine Sulfonsäure, wie es bei der Thiodihydracrylsäure der Fall ist[4]).

Die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit in wäßriger Lösung zeigt, daß die Äthylenthioglykolsäure der Methylenbisthioglykolsäure an Stärke ziemlich nahe kommt[5]). Die Oxydationsprodukte sind sehr starke Säuren.

---

[1]) B. 47, 730 [1914]. [2]) Fries und Vogt, B. 44, 756 [1911].
[3]) Vergl. K. Jönsson, Sv. Kem. Tidskr. 16, 12 [1904]; 26, 122 [1914].
[4]) Lovén, B. 29, 1138 [1896]. [5]) A. 353, 125 [1907].

Äthylen-thioglykolsäure,
$HO.CO.CH_2.S.CH_2.CH_2.S.CH_2.CO.OH$.

Die bei den folgenden Bestimmungen verwendete Säure war fünfmal aus Wasser umkrystallisiert. Sie ist in Eisessig mäßig löslich, in Chloroform sehr schwer löslich.

0.1849 g Sbst.: 0.2319 g CO_2, 0.0811 g H_2O. — 0.1224 g Sbst.: 0.2729 g BaSO.

$(HO.CO.CH_2.S)_2C_2H_4$ (210.22). Ber. C 34.25, H 4.80, S 30.51.
Gef. » 34.21, » 4.91, » 30.63.

0.1897 g Säure verbrauchten 16.65 ccm 0.1084-*n*. Barytlauge (Phenolphthalein).

Äquiv.-Gew. Ber. 105.1 Gef. 105.1.

5.01 ccm bei 25° gesättigter Lösung verbrauchten 22.08 ccm 0.1084-*n*. Barytlauge.

Die Lösung ist also 0.4786-*n*., entsprechend 50.3 g in 1000 ccm.

Die Molekulargewichtsbestimmungen zeigen durchgehends zu niedrige Werte, obwohl die Versuche wiederholt worden sind und die Methode variiert wurde. Als Beispiel sei folgende Serie angeführt.

g Eisessig	g Sbst.	Depression	Gef. Mol.-Gew.	Ber. Mol.-Gew.
16.00	0.1630	0.211°	188	210
16.00	0.3246	0.418°	192	210
16.00	0.4755	0.600°	193	210

Das elektrische Leitvermögen wurde bei 25° in gewöhnlicher Weise bestimmt. v bedeutet die Verdünnung in Litern, μ_v das molekulare Leitvermögen in $\frac{1}{\text{cm Ohm}}$, α den Dissoziationsgrad und K den Affinitätskoeffizienten:

$$K = \frac{100\,\alpha^2}{v(1-\alpha)},\ \mu_\infty = 369 \text{ (nach Ostwald-Luther).}$$

v	μ_{vI}	μ_{vII}	$100\,\alpha_I$	$100\,\alpha_{II}$	K_I	K_{II}
16	29.16	29.02	7.902	7.864	0.0424	0.0420
32	40.92	40.80	11.10	11.06	0.0433	0.0430
64	57.10	56.76	15.47	15.38	0.0442	0.0437
128	78.41	78.17	21.25	21.18	0.0448	0.0445
256	107.0	106.6	29.00	28.90	0.0463	0.0459
512	145.0	144.5	39.30	39.20	0.0497	0.0494
1024	191.8	192.0	51.98	52.03	0.0549	0.0551

Das rapide Anwachsen der K-Werte ist ohne Zweifel durch erhebliche sekundäre Dissoziation bedingt. Als wahrscheinlichen Wert von K dürfte man 0.043 annehmen können.

Neutrales Natriumsalz. Sehr leicht lösliche, farblose Krystallmasse.

0.7710 g Sbst.: 0.3550 g Na_2SO_4.

$Na_2(O.CO.CH_2.S)_2C_2H_4$ (254.2). Ber. Na 18.11. Gef. Na 18.14.

Saures Natriumsalz. Gleicht dem vorhergehenden.

1.1706 g Sbst.: 0.3556 g Na_2SO_4.

$NaH(O.CO.CH_2.S)_2C_2H_4$ (232.2). Ber. Na 9.91. Gef. Na 9.84.

Neutrales Kaliumsalz. Krystallisiert sehr gut. Farblose rhombische Tafeln.

0.4646 g Sbst.: 0.2825 g K_2SO_4.

$K_2(O.CO.CH_2.S)_2C_2H_4$ (286.4). Ber. K 27.31. Gef. K 27.28.

Saures Kaliumsalz. Ziemlich schwer lösliche, dünne, farblose Krystallblättchen.

0.6412 g Sbst.: 0.2239 g K_2SO_4.

$KH(O.CO.CH_2.S)_2C_2H_4$ (248.3). Ber. K 15.75. Gef. K 15.65.

0.1642 g Sbst. verbrauchten 5.43 ccm 0.1254-*n*. Barytlauge.

Äquiv.-Gew. Ber. 248.3. Gef. 248.3.

Calciumsalz. Krystallisiert in kleinen Prismen mit einem Mol Krystallwasser. Mäßig löslich.

0.4621 g Sbst. (lufttr.): 0.2367 g $CaSO_4$. — 0.8473 g Sbst.: 0.0577 g H_2O (Verlust bei 135°).

$Ca(O.CO.CH_2.S)_2C_2H_4 + H_2O$ (266.3). Ber. Ca 15.05, H_2O 6.76.
Gef. » 15.08, » 6.76.

0.4858 g Sbst. (wasserfreie): 0.2670 g $CaSO_4$.

$Ca(O.CO.CH_2.S)_2C_2H_4$ (248.3). Ber. Ca 16.15. Gef. Ca 16.18.

Methylester. Wurde durch zweistündiges Kochen einer mit etwas konzentrierter Schwefelsäure versetzten Lösung der Säure in Methylalkohol am Rückflußkühler dargestellt. Nach Waschen mit Wasser und Trocknen mit geschmolzenem Chlorcalcium war er ein farbloses Öl, das im Vakuum destilliert werden konnte. $Sdp._{11}$ 190°. $D_{25} = 1.2332$. $n_D = 1.524$.

0.1811 g Sbst.: 0.2670 g CO_2, 0.0977 g H_2O. — 0.2304 g Sbst.: 0.4509 g $BaSO_4$.

$(CH_3.O.CO.CH_2.S)_2C_2H_4$ (238.3). Ber. C 40.29, H 5.92, S 26.92.
Gef. » 40.21, » 6.04, » 26.89.

Äthylester. Wurde wie der Methylester dargestellt. Farbloses Öl. $Sdp._{11}$ 195°. $D_{25} = 1.1609$. $n_D = 1.510$.

0.1400 g Sbst.: 0.2325 g CO_2, 0.0868 g H_2O. — 0.1708 g Sbst.: 0.2986 g $BaSO_4$.

$(C_2H_5.O.CO.CH_2.S)_2C_2H_4$ (266.3). Ber. C 45.07, H 6.84, S 24.09.
Gef. » 45.29, » 6.94, » 24.02.

Amid. Der Methyl- oder Äthylester wurde mit dem vier- bis fünffachen Gewicht konzentrierten wäßrigen Ammoniaks geschüttelt, wobei nach einer Weile eine weiße, körnige Masse entstand, die abgesaugt und mit Alkohol gewaschen wurde.

Ausbeute fast quantitativ. Schmp. 175.5°.

0.1894 g Sbst.: 0.4219 g $BaSO_4$. — 0.1505 g Sbst.: 17.40 ccm N (15°, 760 mm).

$(NH_2.CO.CH_2.S)_2C_2H_4$ (208.26). Ber. N 13.45, S 30.80.
Gef. » 13.47, » 30.60.

p-Toluidid. 2.10 g (0.01 Mol.) Äthylen-thioglykolsäure wurden mit 2.14 g (0.02 Mol.) *p*-Toluidin während 15 Minuten bis 150° erhitzt. Nach dieser Zeit erstarrte das Ganze zu einer Masse, die aus Eisessig umkrystallisiert wurde. Farblose Nadeln. Schmp. 204—205°. Beckurts und Frerichs (Beyer)[1]) geben den Schmp. 194—195° an.

0.2371 g Sbst.: 14.80 ccm N (15.5°, 754 mm). — 0.1412 g Sbst.: 0.1680 g $BaSO_4$.

$(C_6H_4[CH_3].NH.CO.CH_2.S)_2C_2H_4$ (388.35). Ber. N 7.22, S 16.52.
Gef. » 7.20, » 16.35.

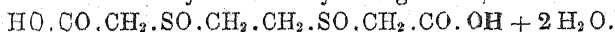
Mehrere Versuche sind nach verschiedenen Methoden gemacht worden, das Anhydrid der Säure herzustellen, sie blieben aber alle erfolglos.

Bei der Behandlung der trocknen Säure mit Thionylchlorid entstand eine dunkelbraune, sirupöse Flüssigkeit, die im Vakuum über Kali eingedampft wurde. Beim Versuch, einen Teil des flüssigen Rückstandes bei 14 mm Druck zu destillieren, trat Zersetzung ein. Ein anderer Teil wurde mit Ammoniak versetzt. Hierbei entstand ein weißer Niederschlag vom Amid. Schmp. 175.5°. Eine dritte Portion wurde auf Chlor und Schwefel analysiert.

0.1575 g Sbst.: 0.1403 g AgCl, 0.3178 g $BaSO_4$.

$(Cl.CO.CH_2.S)_2C_2H_4$ (247). Ber. Cl 28.72, S 25.39.
Gef. » 22.04, » 27.72.

Das Chlorid war also nicht rein.

Äthylensulfoxy-essigsäure,
$HO.CO.CH_2.SO.CH_2.CH_2.SO.CH_2.CO.OH + 2H_2O$.

Diese Säure wird am besten in folgender Weise dargestellt: 21 g (0.1 Mol.) gepulverte Äthylen-thioglykolsäure werden mit 100 ccm Wasser übergossen. 32 g (0.2 Mol.) Brom werden im Laufe einer Stunde in kleinen Portionen unter Rühren und Kühlung mit Eis hinzugegeben. 10 Minuten nach dem Eintritt bleibender Gelbfärbung wird die krystallinische Masse abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Ausbeute 8.9 g = 32 % der Theorie. Das Rohprodukt wurde aus heißem Wasser umkrystallisiert, wobei die Säure als kleine Prismen erhalten wurde, die bei 132—133° schmolzen. Über Schwefelsäure getrocknete wasserfreie Säure schmolz bei 138—139°.

[1]) J. pr. [2] 74, 25 [1906].

1.1468 g Sbst.: 0.1458 g H_2O (Verlust über Schwefelsäure).
$(HO.CO.CH_2.SO)_2C_2H_4 + 2H_2O$ (278.2). Ber. H_2O 12.94. Gef. H_2O 12.71.

0.1709 g Sbst. (lufttr.) verbrauchten 9.94 ccm 0.1254-*n*. Barytlauge.
Äquiv.-Gew. Ber. 139.1. Gef. 137.1.

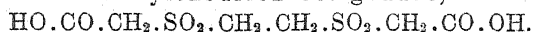
0.2145 g Sbst. (wasserfrei): 0.2342 g CO_2, 0.0813 g H_2O. — 0.1181 g Sbst.: 0.2260 g $BaSO_4$.
$(HO.CO.CH_2.SO)_2C_2H_4$ (242.2). Ber. C 29.73, H 4.16, S 26.48.
Gef. » 29.78, » 4.24, » 26.29.

0.2040 g Sbst. (wasserfrei) verbrauchten 13.45 ccm 0.1254-*n*. Barytlauge.
Äquiv.-Gew. Ber. 121.1. Gef. 121.0.

Die Löslichkeit der Säure liegt bei 16° etwas unter, bei 25° etwas über $^1/_{32}$ Mol. pro Liter. In Eisessig und Äther ist sie sehr schwer löslich. Die Bestimmung des elektrischen Leitvermögens geschah wie bei der Äthylen-thioglykolsäure. $\mu_\infty = 368$.

v	μ_{vI}	μ_{vII}	100 α_I	100 α_{II}	K_I	K_{II}
32	151.0	151.0	41.03	41.03	0.89	0.89
64	200.2	200.2	54.40	54.40	1.01	1.01
128	260.8	260.8	70.90	70.90	1.35	1.35
256	334.1	334.0	90.74	90.76	3.49	3.48
512	416.0	417.8	—	—	—	—
1024	503.9	507.9	—	—	—	—

Die primäre Dissoziationskonstante kann somit — offenbar wegen starker sekundärer Dissoziation — nicht direkt berechnet werden.

Äthylensulfon-essigsäure,
$HO.CO.CH_2.SO_2.CH_2.CH_2.SO_2.CH_2.CO.OH$.

Eine Lösung von 5.72 g (0.02 Mol.) äthylenthioglykolsaurem Kalium in 50 ccm Wasser wurde mit einer kalten 5-prozentigen Lösung von übermangansaurem Kalium bei guter Kühlung tropfenweise so lange versetzt, bis bleibende Rotfärbung eintritt, wobei etwa die berechnete Menge verbraucht wurde. Das Mangansuperoxyd wurde abfiltriert und mit kochendem Wasser gewaschen. Das Filtrat wurde mit wäßriger schwefliger Säure entfärbt und mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, wobei das Oxydationsprodukt fast sogleich herausfiel. Ausbeute 3.9 g (71 %) der Theorie). Dünne Blättchen (aus Wasser). Schmp. 195—196°. Krystallisiert wasserfrei.

0.1418 g Sbst.: 0.2414 g $BaSO_4$. — 0.2014 g Sbst.: 0.1943 g CO_2, 0.0684 g H_2O.
$(HO.CO.CH_2.SO_2)_2C_2H_4$ (274.2). Ber. C 26.26, H 3.68, S 23.39.
Gef. » 26.32, » 3.80, » 23.39.

0.2261 g Sbst. verbrauchten 14.90 ccm 0.1086-*n*. Barytlauge.
Äquiv.-Gew. Ber. 137.1. Gef. 136.9.

10.06 ccm bei 25° gesättigter Lösung verbrauchten 3.43 ccm 0.1086-*n*. Barytlauge.

Die Lösung ist also 0.037-normal, entsprechend 5.076 g in 1000 ccm. Die Äthylen-sulfonessigsäure ist unlöslich in Eisessig und Äther.

Bestimmung des elektrischen Leitvermögens. $\mu_\infty = 368$.

v	μ_{vI}	μ_{vII}	$100\,\alpha_I$	$100\,\alpha_{II}$	K_I	K_{II}
64	253.7	253.1	68.94	68.78	2.39	2.37
128	321.1	320.2	87.25	87.01	4.67	4.55
256	395.6	393.2	—	—	—	—
512	474.3	470.9	—	—	—	—
1024	554.3	548.4	—	—	—	—

Aus demselben Grunde, wie bei der Sulfoxysäure ist somit eine direkte Bestimmung des primären Affinitätskoeffizienten nicht möglich.

Bariumsalz. Sehr schwer löslich und fällt daher als lockeres Pulver beim Neutralisieren der Säure mit Barytwasser aus.

0.2739 g Sbst.: 0.1557 g $BaSO_4$.

$Ba(O.CO.CH_2.SO_2)_2C_2H_4$ (409.6). Ber. Ba 33.54. Gef. Ba 33.45.

Äthylester. Wurde dargestellt durch Kochen der Äthylen-sulfonessigsäure mit absolutem Alkohol nach Zusatz von etwas konzentrierter Schwefelsäure. Kleine, farblose Nadeln. Schmp. 80—81°.

0.1386 g Sbst.: 0.1975 g $BaSO_4$.

$(C_2H_5.O.CO.CH_2.SO_2)_2C_2H_4$ (330.3). Ber. S 19.42. Gef. S 19.58.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Lund, Universitätslaboratorium, Juni 1916.

---

214. Åke Tiberg: Einige komplexe Verbindungen der Äthylen-thioglykolsäure.

(Eingegangen am 15. Juli 1916.)

An eine frühere Untersuchung[1]) anschließend, habe ich einige neue komplexe Verbindungen der Äthylen-thioglykolsäure und ihrer Ester dargestellt.

Die Ester der Dichloro-(äthylen-thioglykolato)-platosäure, $(RO.CO.CH_2.S)_2.C_2H_4, PtCl_2$, wurden aus den Estern der Äthylenthioglykolsäure und Kaliumplatinchlorür dargestellt. Nur eine gelbe Modifikation wurde hierbei beobachtet[2]).

---

[1]) Ramberg und Tiberg, B. 47, 730 [1914].

[2]) Vergl. z. B. Tschugaeff und Subbotin, B. 43, 1200 [1910].

Die Dichloro-(äthylen-thioglykolato)-cuprosäure[1]) und deren Ester, $(R.O.CO.CH_2.S)_2C_2H_4, CuCl_2$, wurden analog den Platoverbindungen erhalten. Unter gewissen Verhältnissen wurde bei Addition von Kupferchlorid an den Methylester der Äthylen-thioglykolsäure die Verbindung $[(CH_3.O.CO.CH_2.S)_2C_2H_4]_2, CuCl_2$ erhalten, welche man als den Methylester der Dichloro-*bis*-(äthylen-thioglykolato)-cuprosäure betrachten kann. Analoge Platoverbindungen sind schon von Tschugaeff und Chlopin dargestellt[2]).

Ebenso wie (Äthylen-thioglykolato)-platin[3]) gehören wahrscheinlich auch das Silbersalz, $Ag_2(O.CO.CH_2.S)_2C_2H_4$ und das Kupfersalz, $Cu(O.CO.CH_2.S)_2C_2H_4 + H_2O$ zur Klasse der inneren Komplexsalze.

Man erhält das saure Silbersalz, $AgH(O.CO.CH_2.S)_2C_2H_4, (HO.CO.CH_2.S)_2C_2H_4$, wenn man eine genügende Menge äthylen-thioglykolsaures Natrium auf Silbernitrat einwirken läßt und die Lösung mit Schwefelsäure ansäuert. Das Salz ist also dem früher beschriebenen Cuprasalz[4]), $CuH(O.CO.CH_2.S)_2C_2H_4, (HO.CO.CH_2.S)_2C_2H_4$ analog zusammengesetzt. Beide Salze geben bei Neutralisation mit Soda analog gebaute Natriumsalze, $NaAg(O.CO.CH_2.S)_2C_2H_4, (Na.O.CO.CH_2.S)_2C_2H_4 + 10H_2O$, bzw. $NaCu(O.CO.CH_2.S)_2C_2H_4, (Na.O.CO.CH_2.S)_2C_2H_4 + 10H_2O$. Eine orientierende Untersuchung zeigte, daß die beiden Salze bei gleicher Verdünnung fast gleiche Leitfähigkeit besitzen. Die Natriumsalze wurden durch einen Überschuß an Soda nicht zersetzt, woraus die komplexe Bindung des Silbers bzw. Kupfers hervorgeht. Ferner wurde durch Überführungsversuche nachgewiesen, daß das Silber im Natrium-Silbersalz zum Anion gehört. Die komplexe Natur des sauren Silbersalzes geht auch aus dem Umstande hervor, daß der Umschlag beim Titrieren nach Volhard unscharf ist. Die sauren Salze sind somit als komplexe, dreibasische Säuren aufzufassen und sollten Bis-(äthylen-thioglykolato)-argentasäure bzw. Bis-(äthylen-thioglykolato)-cuprasäure benannt werden.

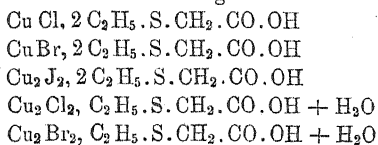
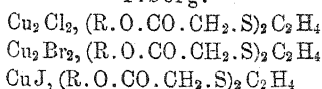
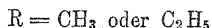
Bei Einwirkung von den Estern der Äthylenthioglykolsäure auf Kupferchlorür, -bromür und -jodür entstehen sehr beständige Verbindungen, deren Zusammensetzung aus der nachstehenden Tabelle hervorgeht. Von Wasser werden sie bei Zimmertemperatur langsam zersetzt, schneller beim Kochen mit verdünnten Säuren. Trotz Variation der Versuchsbedingungen habe ich nur diese Substanzen

[1]) Nach dem Nomenklaturprinzip Werners bezeichne ich die Verbindungen des 2-wertigen Kupfers als Cupro-, diejenigen des 1-wertigen als Cupra-Verbindungen.

[2]) Z. a. Ch. 86, 241 [1914]. [3]) B. 47, 730 [1914].

[4]) B. 47, 732 [1914].

herstellen können, und es ist mir nicht gelungen, die entsprechenden Verbindungen der freien Äthylenthioglykolsäure völlig sicher zu isolieren. Zum Vergleiche sind auch einige nahestehende Cupraverbindungen der Äthylthioglykolsäure in der Tabelle angeführt worden, welche von Ramberg hergestellt wurden[1]). Ein eigentümlicher Gegensatz tritt zwischen Rambergs Substanzen und den meinigen hervor. Die Jodürverbindungen nehmen in beiden Fällen eine Sonderstellung ein.

Ramberg:	Tiberg:
$CuCl, 2C_2H_5.S.CH_2.CO.OH$	$Cu_2Cl_2, (R.O.CO.CH_2.S)_2C_2H_4$
$CuBr, 2C_2H_5.S.CH_2.CO.OH$	$Cu_2Br_2, (R.O.CO.CH_2.S)_2C_2H_4$
$Cu_2J_2, 2C_2H_5.S.CH_2.CO.OH$	$CuJ, (R.O.CO.CH_2.S)_2C_2H_4$
$Cu_2Cl_2, C_2H_5.S.CH_2.CO.OH + H_2O$	—
$Cu_2Br_2, C_2H_5.S.CH_2.CO.OH + H_2O$	$R = CH_3$ oder C_2H_5

Die Beobachtungen zeigen, daß die Ester der komplexen, zweibasischen α-Sulfidsäuren sehr leicht entstehen, wenn man Metallsalz und Äthylenthioglykolsäure in alkoholischer Lösung bei Gegenwart einer Mineralsäure zusammenbringt, was von Ramberg bei den einbasischen Säuren vorher beobachtet worden ist[2]). Die zuletzt erwähnten Verbindungen können nämlich als Ester der Dichloro-(-bromo)-(äthylen-thioglykolato)-dicuprasäure bezw. der Jodo-(äthylen-thioglykolato)-cuprasäure aufgefaßt werden.

Die angeführten Formeln machen keinen Anspruch darauf das wirkliche Molekulargewicht auszudrücken, da wegen der Schwerlöslichkeit der Substanzen keine solchen Bestimmungen möglich waren[3]).

In einigen Fällen zeigen die Analysen keine gute Übereinstimmung mit den theoretischen Werten, was möglicherweise auf Einschlüsse verschiedener Art beruhen kann. Die Bestimmung des Schwefels geschah stets durch Verbrennung nach Klason, wobei Chlor und bei den Platinverbindungen auch Platin gleichzeitig bestimmt wurde. Das Kupfer wurde elektrolytisch aus salpetersaurer Lösung auf eine Winklersche Drahtnetz-Kathode niedergeschlagen, nachdem die zu analysierende Substanz nach einer der folgenden Methoden behandelt wurde:

1. Bei halogenhaltigen Substanzen wurde das Kupfer als Sulfid in salzsaurer Lösung gefällt. Nach dem Filtrieren auf gehärtetem Fil-

[1]) Kungl. Fysiogr. Sällsk's Handl. (Lund), N. F., Bd. 19, Nr. 2 [1908].

[2]) B. 46, 3886 [1913]; Kungl. Fysiogr. Sällsk's Handl. (Lund), N. F., Bd. 25, Nr. 2 [1914].

[3]) Vergl. Abegg, Handb. d. an. Ch., II, I 698; Arbusow, C. 1906, II, 750; Ramberg, Kungl. Fysiogr. Sällsk's Handl. (Lund), N. F., Bd. 19, Nr. 2 [1908].

ter und Waschen mit 4-prozentiger Essigsäure wurde das Sulfid in ein Becherglas hineingespült und in 5 ccm heißer, konzentrierter Salpetersäure gelöst. Die Lösung wurde durch dasselbe Filter filtriert, das darauf mit warmem Wasser gewaschen wurde. Das Filter wurde getrocknet, verascht, die Asche mit Salpetersäure behandelt und diese Lösung mit der Hauptmenge vereinigt.

2. Bei andern Substanzen wurde mit konzentrierter Schwefelsäure abgeraucht und der Rückstand in Salpetersäure gelöst.

Das Silber wurde teils als Chlorsilber, teils als metallisches Silber bestimmt, letzteres sowohl bei direktem Abrauchen wie nach Fällung als Silbersulfid.

Hrn. Dr. L. Ramberg, welcher mit größtem Interesse der Arbeit gefolgt ist und viele wertvolle Beiträge geliefert hat, möchte ich auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Experimentelles.

Dichloro-(äthylen-thioglykolato)-platosäure, $(HO.CO.CH_2.S)_2C_2H_4, PtCl_2$.

Methylester. Eine kalte Lösung von 2.07 g (0.005 Mol.) Kaliumplatinchlorür in 25 ccm Wasser wurde mit 2.38 g (0.01 Mol.) Äthylen-thioglykolsäuremethylester geschüttelt. Ein braungelber, klebriger Niederschlag entstand sogleich. Dieser wurde abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und zweimal auf dem Wasserbade mit Methylalkohol während 30 Minuten digeriert. Die Masse wurde dabei krystallinisch. Die Mutterlauge enthielt nur wenig Kaliumplatinchlorür, aber viel Methyl-äthylenthioglykolat. Die Platoverbindung ist ein gelbbraunes Pulver, unlöslich in Benzol, Chloroform, *p*-Aldehyd, etwas löslich in Aceton und Eisessig. Schmp. 188.5°.

Analyse der Substanz nach der ersten Digerierung: 0.1960 g Sbst.: 0.0752 g Pt, 0.1108 g AgCl, 0.1866 g $BaSO_4$.

Nach der zweiten Digerierung: 0.2046 g Sbst.: 0.0791 g Pt, 0.1163 g AgCl, 0.1889 g $BaSO_4$.

$(CH_3.O.CO.CH_2.S)_2C_2H_4, PtCl_2$ (504.3).

Ber. Pt 38.68, Cl 14.07, S 12.72.
Gef. » 38.37, 38.66, » 13.98, 14.06, » 13.08, 12.68.

Der Äthylester wurde in gleicher Weise wie die vorstehende Verbindung dargestellt und behandelt. Im Gegensatze zu dieser in heißem Chloroform sowie Eisessig löslich. Gelbe, mikroskopische Nadeln (aus Eisessig). Schmp. 153.5°.

0.2456 g Sbst.: 0.0901 g Pt, 0.1314 g AgCl, 0.2136 g $BaSO_4$. — Nach Umkrystallisieren aus Eisessig: 0.4007 g Sbst.: 0.1472 g Pt.

$(C_2H_5.O.CO.CH_2.S)_2C_2H_4, PtCl_2$ (532.2).
Ber. Pt 36.64, Cl 13.33, S 12.05.
Gef. » 36.69, 36.74, » 13.24, » 11.95.

Dichloro-(äthylen-thioglykolato)-cuprosäure, $(HO.CO.CH_2.S)_2C_2H_4, CuCl_2$.

Werden Acetonlösungen von 1.70 g (0.01 Mol.) Kupferchlorid und 2.10 g (0.01 Mol.) Äthylen-thioglykolsäure mit einander gemischt, entsteht fast momentan eine hellgrüne, krystallinische Masse. Diese wird abgesaugt und mit trocknem Äther gewaschen. Ausbeute 1.96 g (56 % der Theorie). Etwas hygroskopisch. Im Vakuumexsiccator bleibt das Gewicht unverändert. Es ist mir nicht gelungen, die Substanz ganz rein zu erhalten.

0.2865 g Sbst.: 0.2311 g CO_2, 0.0816 g H_2O. — 0.2459 g Sbst.: 0.1998 g AgCl. — 0.5446 g Sbst.: 0.0981 g Cu. — 0.2557 g Sbst.: 0.3379 g $BaSO_4$.

$(HO.CO.CH_2.S)_2C_2H_4, CuCl_2$ (344.7).
Ber. Cu 18.44, Cl 20.57, C 20 89, H 2.92, S 18.61.
Gef. » 18.01, » 20.10, » 22.00, » 3.19, » 18.15.

Methylester. I. 2.10 g (0.01 Mol.) Äthylen-thioglykolsäure wurden in 20 ccm Methylalkohol gelöst und dazu wurde eine Lösung von 1.70 g (0.01 Mol.) Kupferchlorid in 25 ccm Methylalkohol hinzugegeben. Nach 48 Stunden trat beim Reiben reichliche Krystallisation ein. Die dunkelgrüne Masse wurde abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen. Ausbeute 1.42 g (38 % der Theorie). Schmp. 138°.

II. Zu einer Lösung von 1.70 g (0.01 Mol.) Kupferchlorid in 10 ccm Methylalkohol wurden 4.76 g (0.02 Mol.) Äthylenthioglykolsäuremethylester hinzugegeben. Binnen 5 Minnten wurden dunkelgrüne Krystalle gebildet. Ausbeute 3.4 g (92 % der Theorie). Schmp. 138°. Die Substanz hielt sich in der Luft unverändert.

I. 0.8722 g Sbst.: 0.1494 g Cu. — 0.1584 g Sbst.: 0.1999 g $BaSO_4$, 0.1211 g AgCl. — II. 1.0585 g Sbst.: 0.1799 g Cu.

$(CH_3.O.CO.CH_2.S)_2C_2H_4, CuCl_2$ (372.7).
Ber. Cu 17.06, Cl 19.03, S 17.21.
Gef. I. » 17.13, II. 17.03, » 18.91, » 17.34.

Dichloro-bis-(äthylen-thioglykolato)-cuprosäure, $[(HO.CO.CH_2.S)_2C_2H_4]_2, CuCl_2$.

Methylester. I. 1.70 g (0.01 Mol.) Kupferchlorid wurden in 15 ccm Methylalkohol gelöst und mit 2.38 g (0.01 Mol.) Methylester unter Rühren gemischt. Die Mischung wurde sehr dunkel und ein

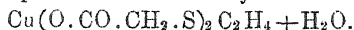
schwarzes Öl kroch an der Wand des Gefäßes empor, wo es beim Reiben zu braungrünen Krystallen erstarrte, womit die Lösung geimpft wurde. Die Krystallmasse wurde abgesaugt und mit Methylalkohol gewaschen. Ausbeute 1.7 g (56 % der Theorie).

II. 0.85 g (0.005 Mol.) Kupferchlorid wurden in 5 ccm Methylalkohol gelöst und zu 3.1 g (0.013 Mol.) Methylester gesetzt. Nach 5 Minuten wurden die emporkriechenden schwarzen Öltropfen vorsichtig mit Krystall von I. geimpft. Die Krystallisation trat sogleich ein. Ausbeute 2.21 g (72 % der Theorie).

I. 0.1747 g Sbst.: 0.0813 g AgCl, 0.2687 g $BaSO_4$. — 0.6801 g Sbst.: 0.0685 g Cu. — II. 0.9103 g Sbst.: 0.0953 g Cu.

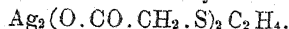
$[(CH_3.O.CO.CH_2.S)_2C_2H_4]_2, CuCl_2$ (611).

Ber. Cu 10.40, Cl 11.61, S 21.00.
Gef. I. » 10.07, II. 10.47, » 11.51, » 21.13.

Neutrales Kupfersalz der Äthylen-thioglykolsäure, $Cu(O.CO.CH_2.S)_2C_2H_4 + H_2O$.

Eine wäßrige Lösung von Kupfersulfat wurde mit äthylenthioglykolsaurem Natrium versetzt. Das Kupfersalz fiel als voluminöse Masse aus. Die Substanz wurde aus kochendem Wasser umkrystallisiert, wobei geringe Zersetzung eintrat. Haarfeine Nadeln, die im Exsiccator sehr langsam an Gewicht verloren.

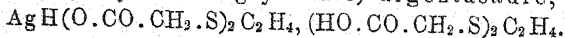
0.1335 g Sbst. (lufttr.): 0.2154 g $BaSO_4$. — 0.4169 g Sbst.: 0.0913 g Cu. — 0.3911 g Sbst.: 0.0857 g Cu.

$Cu(O.CO.CH_2.S)C_2H_4 + H_2O$ (289.6). Ber. Cu 21.94, S 22.13.
Gef. » 21.90, 21.92, » 22.16.

Neutrales Silbersalz der Äthylen-thioglykolsäure, $Ag_2(O.CO.CH_2.S)_2C_2H_4$.

Eine Lösung von 5.08 g (0.02 Mol.) äthylenthioglykolsaurem Natrium in 500 ccm Wasser wurde mit einer Lösung von 6.80 g (0.04 Mol.) Silbernitrat in 100 ccm Wasser gemischt. Ein gelbes, unlösliches Pulver entstand sogleich. Ausbeute 8.10 g (95 % der Theorie).

0.4062 g Sbst. (lufttr.): 0.2731 g AgCl. — 0.3262 g Sbst.: 0.2223 g AgCl. — 0.6161 g Sbst.: 0.3120 g Ag. — 0.1989 g Sbst.: 0.2176 g $BaSO_4$.

$Ag_2(O.CO.CH_2.S)_2C_2H_4$ (424). Ber. Ag 50.89, S 15.13.
Gef. » 50.60, 51.29, 50.64, » 15.03.

Bis-(äthylen-thioglykolato)-argentasäure, $AgH(O.CO.CH_2.S)_2C_2H_4, (HO.CO.CH_2.S)_2C_2H_4$.

Zu einer warmen Lösung von 10.16 g (0.04 Mol.) äthylenthioglykolsaurem Natrium in 20 ccm Wasser wird 3.4 g (0.02 Mol.) Silbernitrat in 50 ccm Wasser unter fortwährendem Rühren in kleinen

Portionen zugesetzt. Nach jedem Zusatz wartet man, bis der entstandene Niederschlag sich wieder gelöst hat. Um den letzten Rest des Niederschlages in Lösung zu bringen, ist auch Erhitzung erforderlich. Nach einigen Stunden wird eine kalte Mischung von 5.88 g (0.06 Mol.) konzentrierter Schwefelsäure und 100 ccm Wasser hinzugegeben. Bald entsteht ein Niederschlag, der nach 24 Stunden abgesaugt wird. Ausbeute 10.0 g (95 % der Theorie). Kleine farblose Prismen, welche auch in heißem Wasser sehr schwer löslich, aber in verdünnter Salpetersäure leicht löslich sind.

0.3815 g Sbst.: 0.0785 g Ag. — 0.6853 g Sbst.: 0.1407 g Ag. — 0.1687 g Sbst.: 0.2967 g $BaSO_4$.

$AgC_6H_9O_4S_2, C_6H_{10}O_4S_2$ (527.4). Ber. Ag 20.46, S 24.33.
Gef. » 20.58, 20.53, » 24.16.

Natriumsalz. 5.27 g (0.01 Mol.) der Säure werden in einer Lösung von 4.50 g (0.016 Mol.) krystallisierter Soda in 50 ccm Wasser aufgelöst. Das Salz krystallisiert sehr schön in großen Tafeln, welche sich wochenlang unverändert an der Luft halten. Sehr leicht löslich in Wasser.

0.3616 g Sbst.: 0.0501 g Ag. — 0.6205 g Sbst.: 0.0867 g Ag. — 0.8336 g Sbst.: 0.1167 g Ag. — 0.7406 g Sbst.: 0.2055 g Na_2SO_4. — 0.2288 g Sbst.: 0.2777 g $BaSO_4$. — 0.6825 g Sbst.: 0.1573 g H_2O (Verlust über Schwefelsäure im Vakuumexsiccator).

$AgNaC_6H_8O_4S_2, Na_2C_6H_8O_4S_2 + 10H_2O$ (773.5).
Ber. Ag 13.95, S 16.58, Na 8.92, H_2O 23.29.
Gef. » 13.86, 13.97, 14.00, » 16.67, » 8.98, » 23.05.

Überführungsversuche. I. Apparat: Zwei Bechergläser waren durch ein Heberrohr verbunden. Die Anode bestand aus Platin, die Kathode aus Silber. Die Lösung enthielt pro 25 ccm 0.0976 g Ag (0.036 Mol.) und war durch Zusatz von Natriumacetat 0.3-molar mit Bezug auf Natrium. Stromstärke etwa 15 Milliampere. Dauer des Versuchs: 2 Stunden. An der Kathode wurde etwas Silber ausgeschieden und die Flüssigkeit bräunlich gefärbt.

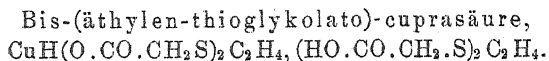
	Silbergehalt der Anodenflüssigkeit	Silbergehalt der Kathodenflüssigkeit
Vor dem Versuche	0.0976 g Ag pro 25 ccm,	0.0976 g Ag pro 25 ccm,
Nach » »	0.1059 g » » 25 ccm,	0.0805 g » » 25 ccm.

Die Kathode hatte 0.0095 g an Gewicht zugenommen. Weil jedes Becherglas 28 ccm Lösung enthielt, so war also die durch Ionenwanderung verursachte Verminderung des Silbergehaltes der Kathodenschicht $0.0171 \times \frac{28}{25} - 0.0095 = 0.0097$ g, und die entsprechende Zunahme des Silbergehalts der Anodenschicht $0.0083 \times \frac{28}{25} = 0.0093$ g.

II. Apparat: Drei U-Röhren waren durch Heberröhren verbunden. Die Lösung war ca. 0.11-molar und enthielt pro 25 ccm 0.290 g Ag. Stromstärke etwa 22 Milliamp. In dem eingeschalteten Silbervoltmeter wurden 0.1512 g Ag ausgeschieden. Dauer des Versuches: 90 Minuten. Die Kathode nahm an Gewicht zu. Leider ging die Kathodenflüssigkeit durch einen Unfall beim Auseinandernehmen des Apparates verloren.

	Die Anodenschicht pro 25 ccm	Die mittlere Schicht pro 25 ccm
Vor dem Versuche	0.290 g Ag	0.290 g Ag
Nach dem Versuche	0.302 » »	0.287 » »

Beide Versuche zeigen übereinstimmend, daß das Silber zur Anode wandert.

Bis-(äthylen-thioglykolato)-cuprasäure,
$CuH(O.CO.CH_2S)_2C_2H_4, (HO.CO.CH_2.S)_2C_2H_4$.

Zufällig wurde diese früher aus Äthylenthioglykolsäure und Kupferoxydul dargestellte Säure in folgender Weise erhalten. 0.99 g (0.01 Mol.) Kupferchlorür wurden mit 4.20 g (0.02 Mol.) Äthylenthioglykolsäure und 30 ccm Methylalkohol eine Stunde in gelindem Sieden gehalten. Der ungelöst gebliebene Rückstand war farblos, zeigte nur schwache Chlorreaktion und hielt sich unverändert in der Luft. Ausbeute 3.5 g. Berechnet für $C_{12}H_{19}O_8S_4Cu$ 4.83 g. Das Chlor war somit von dem Rest der Äthylenthioglykolsäure verdrängt worden.

1.3951 g Sbst.: 0.1825 g Cu.

$CuH(O.CO.CH_2.S)_2C_2H_4, (HO.CO.CH_2.S)_2C_2H_4$ (483).
Ber. Cu 13.16. Gef. Cu 13.08.

Natriumsalz. I. Die Säure löst sich leicht in dem berechneten Volumen 1-*n*-Sodalösung. Alkohol schlägt ein beinahe farbloses Salz in dünnen Schuppen nieder. An der Luft sehr haltbar.

II. 0.57 g (0.003 Mol.) Kupferjodür werden in einer Lösung von 1.4 g (0.003 Mol.) mit Soda genau neutralisierter Äthylenthioglykolsäure leicht gelöst.

Nach dreistündigem, gelindem Erwärmen wurde Alkohol hinzugegeben, wobei farblose Schuppen herausfielen. Diese zeigten Natrium- und Kupfer-, aber keine Jodreaktion. Ausbeute (lufttrocken) 1.9 g (88 % der Theorie).

I. 0.8051 g Sbst.: 0.0698 g Cu. — 0.1543 g Sbst.: 0.1976 g $BaSO_4$. — 0.4028 g Sbst.: 0.1178 g Na_2SO_4. — 0.7593 g Sbst.: 0.1888 g H_2O (Verlust bei 100°).

II. 1.1861 g Sbst.: 0.2911 g H_2O (Verlust bei 100°).

$CuNa(O.CO.CH_2.S)_2C_2H_4, Na_2(O.CO.CH_2.S)_2C_2H_4 + 10H_2O$ (729.1).
Ber. Cu 8.72, Na 9.46, S 17.59, H_2O 24.71.
Gef. » 8.67, » 9.47, » 17.59, » I. 24.87, II. 24.54.

Dichloro-(äthylen-thioglykolato)-dicuprasäure,
$(HO.CO.CH_2.S)_2C_2H_4, Cu_2Cl_2$.

Methylester. 0.99 g (0.01 Mol.) Kupferchlorür wurden in 5 ccm konzentrierter Salzsäure gelöst und mit einer Lösung von 2.10 g (0.01 Mol.) Äthylenthioglykolsäure in 10 ccm Methylalkohol gemischt. Nach zehn Minuten wurden einige Tropfen herausgenommen, welche bald zu einer krystallinischen Masse erstarrten, womit die Lösung geimpft wurde. Eine reichliche Krystallisation trat sogleich ein. Nach einiger Zeit wurde die Masse abgesaugt und mit kaltem Alkohol gewaschen. Ausbeute 1.1 g (50% der Theorie). Die farblose, krystallinische Substanz schmolz unscharf bei 146—147°.

0.1642 g Sbst.: 0.1073 g AgCl. — 0.2483 g Sbst.: 0.2674 g $BaSO_4$. — 0.6146 g Sbst.: 0.1780 g Cu.

$(CH_3.O.CO.CH_2.S)_2C_2H_4, Cu_2Cl_2$ (436.3). Ber. Cu 29.14, Cl 16.28, S 14.70.
Gef. » 28.96, » 16.17, » 14.79.

Äthylester. I. Eine Lösung von 0.53 g (0.0025 Mol.) Äthylenthioglykolsäure in 20 ccm Alkohol wurde mit einer Lösung von 0.5 g (0.005 Mol.) Kupferchlorür in 5 ccm konzentrierter Salzsäure gemischt und etwas wäßrige, schweflige Säure hinzugegeben. Nach 10 Stunden wurde der farblose, krystallinische Niederschlag abgesaugt und wie oben angegeben behandelt. Ausbeute 0.33 g (30% der Theorie). Schmp. 112—114°.

II. Die Mengen waren 1.05 g (0.005 Mol.) Äthylenthioglykolsäure und 1.49 g (0.015 Mol.) Kupferchlorür. Ausbeute nach 6 Stunden 0.5 g (22% der Theorie).

0.3579 g Sbst.: 0.0985 g Cu. — 0.1354 g Sbst.: 0.0840 g AgCl. — 0.1437 g Sbst.: 0.1457 g $BaSO_4$.

$(C_2H_5.O.CO.CH_2.S)_2C_2H_4, Cu_2Cl_2$ (464.3). Ber. Cu 27.38, Cl 15.27, S 13.81.
Gef. » 27.52, » 15.35, » 13.93.

Dibromo-(äthylen-thioglykolato)-dicuprasäure,
$(HO.CO.CH_2.S)_2C_2H_4, Cu_2Br_2$.

Methylester. I. Eine Lösung von 2.10 g (0.01 Mol.) Äthylenthioglykolsäure in 20 ccm Methylalkohol wurde mit 0.8 g (0.0055 Mol.) Kupferbromür geschüttelt. Das Bromür löste sich nach und nach, die Flüssigkeit wurde durchsichtig und nach Zusatz von einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure durchaus klar. Allmählich trat Krystallisation ein und nach 6 Stdn. wurde die krystallinische Masse

abgesaugt. Ausbeute 1.2 g (83 % der Theorie). Schmolz unscharf bei 176—177°.

II. 1.43 g (0.01 Mol.) Kupferbromür wurden in 20 ccm 5-molar Bromnatriumlösung, die mit Alkohol versetzt war, gelöst. Unter Rühren wurde 1.19 g (0.005 Mol.) Methylester hinzugefügt. Nach einigen Minuten entstand eine krystallinische Fällung, die mit Bromnatriumlösung, Wasser, Alkohol und Äther gewaschen wurde. Ausbeute 2.35 g. Ber. 2.62 g. Die farblose Substanz schmolz unscharf bei 176—177°.

I. 0.2894 g Sbst.: 0.1978 g CO_2, 0.0710 g H_2O. — 0.4001 g Sbst.: 0.0941 g Cu. — 0.3050 g Sbst.: 0.0718 g Cu. — 0.3016 g Sbst.: 0.2776 g $BaSO_4$. — 0.1907 g Sbst.: 0.1321 g AgBr.

II. 0.2611 g Sbst.: 0.1862 g AgBr. — 0.2641 g Sbst.: 0.2327 g $BaSO_4$. — 0.5159 g Sbst.: 0.1224 g Cu.

$(CH_3.O.CO.CH_2.S)_2C_2H_4, Cu_2Br_2$ (525.2).

	Cu	Br	C	H	S
Ber.	24.21,	30.44,	18.28,	2.69,	12.21.
Gef. I.	» 23.52, 23.54,	» 29.48,	» 18.64,	» 2.75,	» 12.64.
» II.	» 23.73,	30.35,	—		» 12.10.

Äthylester. Die Mengen waren 2.10 g (0.01 Mol.) Äthylenthioglykolsäure und 0.72 g (0.005 Mol.) Kupferbromür in 20 ccm Äthylalkohol. Ausbeute 0.95 g (68 % der Theorie). Mikroskopische farblose Prismen. Schmp. 135—136°.

0.1703 g Sbst.: 0.1364 g CO_2, 0.0507 g H_2O. — 0.1747 g Sbst.: 0.1380 g CO_2, 0.0514 g H_2O. — 0.2062 g Sbst.: 0.1818 g $BaSO_4$. — 0.4886 g Sbst.: 0.1086 g Cu. — 0.1012 g Sbst.: 0.0668 g AgBr.

$(C_2H_5.O.CO.CH_2.S)_2C_2H_4, Cu_2Br_2$ (553.3).

	Cu	Br	C	H	S
Ber.	22.98,	28.89,	21.69,	3.28,	11.59.
Gef.	» 22.23,	» 28.09,	» 21.84, 21.54,	» 3.33, 3.29,	» 12.11.

Jodo-(äthylen-thioglykolato)-cuprasäure, $(HO.CO.CH_2.S)_2C_2H_4, CuJ$.

Methylester. I. 0.57 g (0.003 Mol.) Kupferjodür werden in einer Stunde von einer Lösung von 2.10 g (0.01 Mol.) Äthylenthioglykolsäure in 30 ccm Methylalkohol aufgenommen. Bisweilen wird die Esterverbindung als ein gelbes Öl ausgeschieden, welches bald erstarrt. Ausbeute 1.15 g (85 % der Theorie) nach 10 Stdn.

II. 0.95 g (0.005 Mol.) Kupferjodür wurden in konzentrierter Jodnatriumlösung aufgenommen und 0.59 g (0.0025 Mol.) Methylester unter Rühren zugegeben. Nach einigen Minuten entstand ein Niederschlag, der mit Jodnatriumlösung, Wasser, Alkohol und Äther gewaschen wurde. Ausbeute 0.77 g. Ber. 1.07 g.

Die farblose, krystallinische Substanz wurde beim langsamen Erhitzen im Capillarrohre bei 75—78° durchsichtig und zeigte das Aus-

sehen einer sehr viscosen Flüssigkeit, beim Erhöhen der Temperatur wurde sie wieder undurchsichtig, um bei 127—128° zu einer beweglichen Flüssigkeit zu schmelzen.

I. 0.4973 g Sbst.: 0.0738 g Cu. — 0.2701 g Sbst.: 0.1481 g AgJ. — 0.2454 g Sbst.: 0.2689 g $BaSO_4$.

II. 0.2550 g Sbst.: 0.1393 g AgJ. — 0.1807 g Sbst.: 0.1977 g $BaSO_4$. — 0.3249 g Sbst.: 0.0479 g Cu.

$(CH_3.O.CO.CH_2.S)_2C_2H_4$, CuJ (428).

Ber.	Cu 14.83,	J 29.61,	S 14.96.
Gef. I.	» 14.84, II. 14.74,	» 29.64, 29.53,	» 15.05, 15.03.

Äthylester. 0.95 g (0.005 Mol.) Kupferjodür und 2.10 g (0.01 Mol.) Äthylenthioglykolsäure in 30 ccm Äthylalkohol. Ausbeute 1.85 g (81 % der Theorie) nach 10 Stdn. Farblose, mikroskopische Blättchen. Beim langsamen Erhitzen im Capillarrohre wurde die Substanz bei 66—69° durchsichtig und zeigte das Aussehen einer sehr viscosen Flüssigkeit, beim Erhöhen der Temperatur wurde sie wieder undurchsichtig, um bei 111—112° zu einer beweglichen Flüssigkeit zu schmelzen.

0.3046 g Sbst.: 0.1557 g AgJ. — 0.5121 g Sbst.: 0.0710 g Cu. — 0.2502 g Sbst.: 0.2545 g $BaSO_4$.

$(C_2H_5.O.CO.CH_2.S)_2C_2H_4$, CuJ (456.8). Ber. Cu 13.92, J 27.78, S 14.04.
Gef. » 13.86, » 27.63, » 13.97.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Lund, Universitätslaboratorium, Juni 1916.

---

215. W. Madelung und F. Hager: Über neue Derivate des Diindolyls.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg i. B.]
(Eingegangen am 27. Juli 1916.)

Das Diindolyl kann als Muttersubstanz des Indigos unter den verschiedenen Indolderivaten ein besonderes Interesse beanspruchen. Wir wollen im Folgenden einige neue Derivate dieser Verbindung beschreiben, bei denen besonders die Neigung hervortritt, neue Ringsysteme zu bilden. Diese Neigung wurde bereits von dem einen von uns bei der Reduktion der Mononitrosoverbindung zur Iminoverbindung beobachtet, wobei ebenfalls Ringbildung eintritt[1]).

[1]) A. 405, 75 [1914].

Ebenso wie andere Indole reagiert auch das Diindolyl gegenüber Acetylierungsmitteln auf zweierlei Weise, indem einmal Acetylgruppen an den Kohlenstoff, im anderen Falle an den Stickstoff treten. Dabei wurde im ersten Falle nur eine Verbindung erhalten, bei der ein Acetylrest eingetreten war; im zweiten Falle wurde eine Mono- und eine Diacetylverbindung erhalten. Die drei Acetylierungsprodukte bilden sich beim Behandeln des Diindolyls mit Essigsäureanhydrid je nach den verschiedenen Bedingungen in verschiedenen Mengenverhältnissen. Die *C*-Acetylverbindung wurde auch durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Diindolylmagnesiumbromid (darstellbar aus Diindolyl mit Äthylmagnesiumbromid) nach dem von Oddo[1]) für die Darstellung von *C*-Acylverbindungen der Indole angegebenen Verfahren erhalten.

Es zeigte sich nun, daß sowohl die *C*-Acetylverbindung als auch die *N*-Monoacetylverbindung nicht mehr imstande waren, noch weitere Acetylgruppen aufzunehmen. Ferner konnten wir beobachten, daß die drei bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid entstehenden Acetylderivate sich nur direkt bilden, daß dabei aber keines als Zwischenprodukt des anderen auftritt, oder in ein anderes übergeführt werden konnte. Welches der drei Acetylderivate sich als Hauptprodukt bildet, hängt von der Wahl des Acetylierungsmittels und der Art der Ausführung der Acetylierung ab.

Die *N*-Diacetylverbindung bildet sich nur dann in erheblichen Mengen, wenn man Essigsäureanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur lange Zeit einwirken läßt. Die *C*-Acetylverbindung bildet sich nur bei stärkerem Erhitzen, während die *N*-Monoacetylverbindung immer nebenher entsteht und als Hauptprodukt erhalten wurde, wenn man auf mäßige Temperatur erhitzte. Es gelang jedoch auch durch mehrstündiges Erhitzen mit Essigsäureanhydrid nicht, eine der Verbindungen in eine andere überzuführen. Nach dem Verfahren Oddos, durch Einwirkung von Acetylchlorid auf die Magnesiumverbindung konnte nur die *C*-Verbindung erhalten werden. In ihrem Verhalten zeigten sich die *N*-Acetylverbindungen ähnlich den entsprechenden Verbindungen der einfachen Indole: sie ließen sich durch Kochen mit Mineralsäuren leicht wieder verseifen, während die *C*-Acetylverbindung gegen Säuren sowohl wie gegen Alkalien sich als beständig erwies. Charakteristisch für die *C*-Acetylverbindung ist ihre lebhaft gelbe Farbe, die *N*-Verbindungen sind farblos.

Der Umstand, daß die *N*-Monoacetylverbindung sich nicht weiter acetylieren läßt, zwingt zu der Auffassung, daß hier nicht eine einfache Acetylverbindung vorliegen kann; es nicht einzusehen, warum in die-

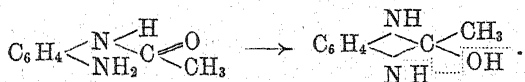
---

[1]) G. 41, I, 234 [1911]; 43, II, 190, 362 [1913].

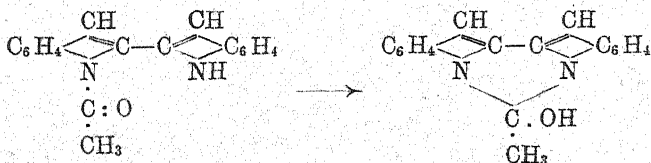
sem Falle nicht eine zweite Acetylgruppe mit derselben Leichtigkeit sollte eintreten können. Auch müßte ein unveränderter Indolylrest mit salpetriger Säure reagieren, was ebenfalls nicht eintritt.

Es ist nun bekannt, daß unter günstigen Konfigurationsbedingungen zwei Aminogruppen durch einen Acylrest zu einem Ringgebilde vereinigt werden können. So werden die aromatischen *o*-Diamine bei der Einwirkung von Acylierungsmitteln bekanntlich in cyclische Anhydrobasen oder Benzimidazole übergeführt.

Als Zwischenprodukte werden meist nur die entsprechenden Monoacylverbindungen der *o*-Diamine bezeichnet; es ist aber klar, daß vor der Bildung der entsprechenden Imidazolderivate als weitere Zwischenprodukte durch einfache Umlagerung noch die Bestandteile des Wassers enthaltende cyclische Verbindungen, die Imidazolinole, entstehen müssen:

$$C_6H_4{<}^{N{<}^{H}_{C{<}^{O}_{CH_3}}}_{NH_2} \longrightarrow C_6H_4{<}^{NH}_{NH}{>}C{<}^{CH_3}_{OH}.$$

Faßbar werden diese Verbindungen allerdings nur dann, wenn beide Aminogruppen nur je ein freies Wasserstoffatom enthalten. So erhält man durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das symmetrische Dimethyl-*o*-phenylendiamin μ,ν-Trimethylbenzimidazolinol[1]).

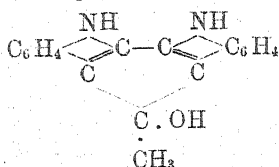
Eine ganz analoge Bildungsweise und Konstitution nehmen wir nun auch für das erwähnte Monoacetylderivat des Diindolyls an, in dem danach drei verschiedene Ringsysteme, die des Benzols, Pyrrols und Imidazolinols, vereinigt sind:

$$C_6H_4{<}^{CH}_{N}{>}C-C{<}^{CH}_{NH}{>}C_6H_4 \quad (N.C:O.CH_3) \longrightarrow C_6H_4{<}^{CH}_{N}{>}C-C{<}^{CH}_{N}{>}C_6H_4 \quad (N, N > C.OH.CH_3).$$

Entsprechend dieser Auffassung wollen wir die Verbindung *N*-Cyclo-acetyl-diindolyl nennen.

Die gleiche Annahme einer neuen Ringbindung müssen wir nun auch bei der *C*-Acetylverbindung machen, da auch hier sonst kein Grund vorliegt, warum nicht eine zweite Acetylgruppe eintreten könnte, besonders im Hinblick auf den Umstand, daß, wie des weiteren ausgeführt wird, eine *C*-Dibenzoylverbindung leicht erhalten werden kann. Ebenso läßt sich die Verbindung auch nicht in eine Isonitrosoverbindung überführen, woraus ebenfalls hervorgeht, daß in

[1]) O. Fischer und E. Fussenegger, B. 34, 938 [1901].

ihr kein unveränderter Indolylrest enthalten sein kann. Im β,β'-Cyclo-acetyl-diindolyl ist also Ringschluß zu einem Derivat des Oxy-methyl-cyclo-pentadiens, entsprechend folgender Formel:

NH NH
$C_6H_4 < > C - C < > C_6H_4$
C C
C . OH
CH_3

anzunehmen.

Daß in dieser Verbindung keine Carbonylgruppen enthalten sind, wird auch dadurch wahrscheinlich gemacht, daß sie nicht wie ein Keton, z. B. unter Bildung eines Oximes, zu reagieren vermag. Eine Stütze findet unsere Annahme ferner in der Zusammensetzung des nachher zu besprechenden Reduktionsproduktes dieser Verbindung.

Im Hinblick auf die ausgeführte Annahme neuer Ringbindungen ist es vielleicht auch von Interesse, daß nur ein Molekül Äthylmagnesiumbromid mit Diindolyl reagiert; wir können das vielleicht dadurch erklären, daß sich das Magnesium mit zwei Affinitätsanteilen an die beiden Hälften des Diindolyls anlagert, wobei wir die Frage offen lassen wollen, in welcher Weise die Atomverknüpfung im einzelnen stattfindet. Ähnliches gilt wohl auch von den Anlagerungsprodukten von Mineralsäuren an Diindolyl, bei denen auch immer nur eine Säuremolekel auf eine Molekel Diindolyl kommt[1]).

Während eine *C*-Diacetylverbindung leicht erhalten werden konnte, gelang es umgekehrt nicht, eine *C*-Monobenzoylverbindung zu erhalten; dagegen bildet sich die *C*-Dibenzoylverbindung mit großer Leichtigkeit. In glattester Reaktion erfolgt die Bildung dieser Verbindung bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf die Magnesiumverbindung des Diindolyls; weniger glatt verläuft die direkte Einwirkung von Benzoylchlorid auf Diindolyl. *N*-Benzoylderivate des Diindolyls wurden nicht erhalten. Das verschiedene Verhalten des Benzoyl- und Acetylrestes ist recht auffallend; wir können es nur auf sterische Gründe zurückführen.

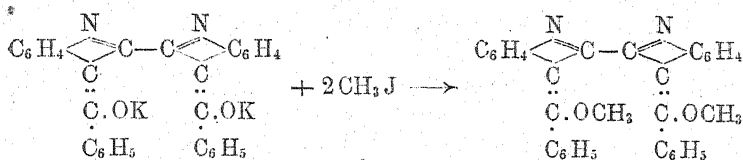
Diese Dibenzoylverbindung zeigt, verglichen mit dem Diindolyl, wesentlich stärker saure Eigenschaften; sie bildet ein gut krystallisierendes Kaliumsalz beim Lösen in heißem, alkoholischem Kali, indem zwei Atome Wasserstoff durch Kalium ersetzt werden. Dieses Kalium-

---

[1]) Die üblichen Strukturformeln dürften solche Affinitätsbeziehungen nur in sehr unzulänglicher Weise zum Ausdruck bringen. Diese schon von A. Werner, A. Kauffmann und anderen Forschern vertretene Ansicht hofft der eine von uns demnächst ausführlich in einer etwas abweichenden Weise begründen zu können.

salz reagiert mit Jodalkylen, indem das Kalium durch je eine Alkylgruppe ersetzt wird. Auch andre Metallverbindungen konnten dargestellt werden.

Wir nehmen an, daß diese Verbindungen nicht als Analoge der bekannten Natriumverbindung des Diindolyls aufzufassen sind, sondern als Verbindungen der Dienolform des Dibenzoyldiindolyls, und dementsprechend folgende Konstitution besitzen:

$$\begin{array}{ccc} \begin{array}{c} \quad N \qquad\qquad N \\ C_6H_4<\!\!>C-C<\!\!>C_6H_4 \\ C \qquad\quad C \\ \ddot{} \qquad\quad \ddot{} \\ C.OK \qquad C.OK \\ C_6H_5 \qquad C_6H_5 \end{array} & + 2\,CH_3J \longrightarrow & \begin{array}{c} \quad N \qquad\qquad N \\ C_6H_4<\!\!>C-C<\!\!>C_6H_4 \\ C \qquad\quad C \\ \ddot{} \qquad\quad \ddot{} \\ C.OCH_3 \quad C.OCH_3 \\ C_6H_5 \qquad C_6H_5 \end{array} \end{array}$$

Auch bei andern Keto- und Aldoderivaten des Pyrrols und Indols hat man eine entsprechende Enolform schon wiederholt in Betracht gezogen. Indessen scheinen noch keine direkten Derivate der Enolverbindungen erhalten worden zu sein.

Die Dibenzoylverbindung ist hellorangegelb gefärbt; bei der Salzbildung findet eine Farbabschwächung statt, indem die Salze nur noch blaßgelbe Farbe aufweisen; die Enoläther sind vollständig farblos.

Wir wollen im Anschluß an den Bericht über die Acylverbindungen des Diindolyls noch über Derivate eines 4-fach hydrierten Diindolyls berichten, bei denen wir eine ähnliche Konstitution annehmen, wie beim *C*-Cyclo-acetyl-diindolyl.

Wir haben uns vielfach bemüht, Hydrierungsprodukte des Diindolyls zu erhalten, besonders im Hinblick darauf, daß, wie in Meyer-Jacobsons Lehrbuch[1]) betont wird, das Diindolyl noch nicht als »nächste« Stammsubstanz des Indigoblaus zu betrachten ist, diese vielmehr zwei Wasserstoffatome mehr enthalten müßte. Es gelang uns jedoch nicht, eine derartige Verbindung oder andre Reduktionsprodukte des Diindolyls zu fassen, trotz vielfacher Versuche nach verschiedenen Reduktionsverfahren. Daß eine Reduktion z. B. bei der Behandlung mit Zink und Salzsäure stattfindet, war an dem Verschwinden der Reaktion mit salpetriger Säure und an den stärker basischen Eigenschaften des Reaktionsproduktes zu erkennen. Es gelang aber leider nicht, eine krystallisierbare Verbindung zu erhalten. Von Interesse ist, daß bei der Einwirkung von Luft auf die saure Lösung des Reaktionsproduktes die Rotfärbung mit salpetriger Säure wieder eintrat. Die nach der Beobachtung von C. Heß[2]) bei Pyrrol

---

[1]) Zweiter Band, dritter Teil, erste Abteilung, S. 280.

[2]) B. 46, 3120, 4109 [1913].

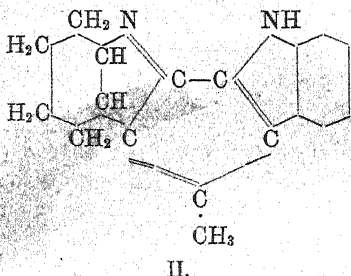
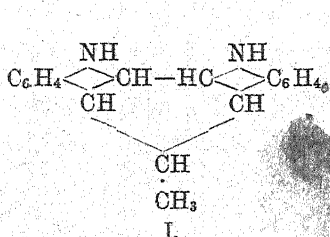
leicht erfolgende Hydrierung mit Wasserstoff und Platin- oder Palladiummohr versagte in unserm Falle völlig.

Dagegen erhielten wir eine krystallisierte Verbindung, als Diindolyl mit Eisessig und Jodwasserstoff im Bombenrohr erhitzt wurde. Die Analyse dieser Verbindung ergab, daß einerseits Wasserstoff in die Verbindung eingetreten war, anderseits aber auch der Gehalt an Kohlenstoff zugenommen hatte. Diese Erscheinung konnte nur durch die Teilnahme des Eisessigs an der Reaktion eine Erklärung finden. In der Tat zeigte sich denn auch, daß die gleiche Verbindung bei der entsprechenden Behandlung des *C*-Cyclo-acetyl-diindolyls entstand. Wir können uns danach den Reaktionsverlauf in der Weise vorstellen, daß zunächst diese Verbindung entsteht, und daß dann durch die reduzierende Wirkung des Jodwasserstoffs vier Wasserstoffatome sich anlagern und die Hydroxylgruppe durch Wasserstoff ersetzt wird. Bei der Annahme, daß die vier ungesättigten Kohlenstoffatome der Pyrrolringe je ein Wasserstoffatom anlagern, kämen wir zu folgender Formel (I.) für diese Verbindung, die wir danach als Cyclo-äthyliden-tetrahydro-diindolyl bezeichnen können:

$$C_6H_4\left\langle{NH \atop CH}\right\rangle CH-HC\left\langle{NH \atop CH}\right\rangle C_6H_4, \quad \text{beide } CH \text{ verbunden durch } CH\cdot CH_3$$

I.

CH_2 N NH; H_2C CH; C—C; H_2C CH; CH_2 C C; C; CH_3

II.

Die als freie Base farblose Verbindung ist stark basisch und bildet gut krystallisierende, beständige, in trocknem Zustande braune, in Lösung gelbe Salze. Die Salze mit Halogenwasserstoffsäuren enthalten auf eine Molekel der Base eine Molekel Halogenwasserstoff, das Pikrat enthält zwei Molekel Pikrinsäure. Auffallend wäre bei der Annahme obiger Konstitutionsformel (I) der Umstand, daß bei der Einwirkung von Acetylchlorid und Benzoylchlorid sich nur lockere Additionsprodukte bilden, die stark gelb gefärbt und in Wasser löslich sind und durch kalte, verdünnte, wäßrige Alkalien wieder unter Rückbildung der Base gespalten werden.

Da nun auch die starke Färbung der Salze bei einer Ableitung der Verbindung von Indolin sehr auffallend erscheinen müßte, ist vielleicht noch wahrscheinlicher eine andere Formel (II), nach der ein Benzolring hydriert ist, alle andern Ringsysteme sich aber noch im aromatischen Sättigungszustand befinden.

Experimentelles.

N-Cyclo-acetyl-diindolyl (*N*-Monoacetyl-diindolyl) und *N*-Diacetyl-diindolyl.

Man bereitet eine Lösung von Diindolyl in Essigsäureanhydrid von solcher Konzentration, daß sich beim Abkühlen auf 40—50° gerade nichts mehr abscheidet, und läßt sie dann bei dieser Temperatur 4—5 Stunden lang stehen, kühlt darauf mit Eis gut ab und saugt schließlich den nach mehrstündigem Stehen in Eis gebildeten Niederschlag ab. Er enthält neben unverändertem Diindolyl hauptsächlich die Monoacetylverbindung. Er wird mit wenig heißem Alkohol ausgekocht und die heiße Lösung schnell abgesaugt. Beim Erkalten krystallisiert *N*-Monoacetyl-diindolyl in blendend weißen, glänzenden Täfelchen aus und wird zur weiteren Reinigung aus Alkohol nochmals umkrystallisiert.

Bei weiterem Stehen des ersten Filtrats scheidet sich häufig ein Niederschlag ab, der nunmehr ein Gemisch der Mono- und Diacetylverbindung ist, meist aber in der Hauptsache noch Monoacetyldiindolyl enthält, während die Diacetylverbindung sich größtenteils in Lösung befindet. Nach dem Abdestillieren des größten Teiles des Essigsäureanhydrids scheidet sie sich in krystallisierter Form ab; gleichzeitig erhält man auch eine geringe Menge der β-Acetylverbindung. Der ausgeschiedene Krystallbrei wird aus Alkohol fraktioniert krystallisiert; dabei scheidet sich beim Erkalten zuerst die schwer lösliche *N*-Monoacetylverbindung ab und erst beim stärkeren Abkühlen (Kältemischung) fällt auch die Diacetylverbindung aus. Die erstere läßt sich zweckmäßig aus Essigester umkrystallisieren. Die beim Fraktionieren zurückbleibende alkoholische Lösung enthält noch wesentlich Diacetyldiindolyl, welches durch Einengen daraus gewonnen werden kann. Um es zu reinigen, löst man es in Alkohol von 35°, bei welcher Temperatur die Monoacetylverbindung als in Alkohol fast ganz unlöslich zurückbleibt, und kühlt in einer Kältemischung ab.

0.0834 g Sbst.: 0.2400 g CO_2, 0.0406 g H_2O. — 0.0772 g Sbst.: 7.3 ccm N (20°, 735 mm).

$C_{18}H_{14}N_2O$. Ber. C 78.79, H 5.15, N 10.22.
Gef. » 78.48, » 5.45, » 10.41.

0.0936 g Sbst.: 0.2599 g CO_2, 0.0446 g H_2O. — 0.0720 g Sbst.: 5.7 ccm N (14°, 736 mm).

$C_{20}H_{16}N_2O_2$. Ber. C 75.91, H 5.10, N 8.86.
Gef. » 75.73, » 5.33, » 8.97.

N-Monoacetyldiindolyl schmilzt bei 212°, *N*-Diacetyldiindolyl bei 208°. *N*-Diacetyldiindolyl krystallisiert in farblosen Nadeln, *N*-Monoacetyldiindolyl aus Alkohol in charakteristischen, farblosen Täfel-

chen, aus anderen Lösungsmitteln meist in Prismen. Die Diacetylverbindung ist leichter löslich; sie löst sich in fast allen organischen Lösungsmitteln leicht, so besonders in Alkohol, Eisessig, Essigester, Essigsäureanhydrid; schwer dagegen in Äther. Die Monoverbindung ist in allen den genannten Lösungsmitteln schwerer löslich, namentlich in der Kälte. Sie hat ein großes Krystallisationsvermögen und scheidet sich beim Abkühlen bereits dicht unter dem Siedepunkt der genannten Lösungsmittel wieder aus, während die Diacetylverbindung sich nur allmählich und erst bei stärkerem Abkühlen ausscheidet. Hierauf beruht die Möglichkeit ihrer Trennung.

β,β'-Cyclo-acetyl-diindolyl (β-Monoacetyl-diindolyl).

1. Darstellung auf direktem Wege aus Diindolyl und Essigsäureanhydrid.

Eine heißgesättigte Lösung von Diindolyl in Essigsäureanhydrid wird 4 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Die Lösung färbt sich allmählich dunkel, und wenn man einen Tropfen von ihr auf eine kalte Glasplatte bringt, so scheiden sich schließlich keine Krystalle von Diindolyl mehr ab. Man hat jetzt in der Lösung neben verharzten Anteilen hauptsächlich die β-Monoacetylverbindung, daneben auch etwas *N*-Monoacetyldiindolyl. Nach beendeter Reaktion destilliert man das Essigsäureanhydrid größtenteils ab, wobei ein öliger Rückstand bleibt, der beim Erkalten zu einem Krystallbrei erstarrt. Man versetzt diesen mit etwas Äther, filtriert ab und wäscht mit Äther nach. Die abgeschiedenen Krystalle werden aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisiert. Oft bildet sich bei der Reaktion eine größere Menge der *N*-Acetylverbindung. In diesem Falle empfiehlt es sich, zur Trennung der beiden Bestandteile aus Essigsäureanhydrid fraktioniert zu krystallisieren.

2. Darstellung über die Magnesiumverbindung des Diindolyls.

1 g Diindolyl wird in Äther suspendiert und unter stetigem Umschütteln mit 6—8 ccm einer 25-prozentigen Äthylmagnesiumbromidlösung versetzt. Zu dem entstehenden, in Äther unlöslichen Körper gibt man dann allmählich eine Lösung von 1.5 g Acetylchlorid in der 10-fachen Menge Äther, wobei man in einer Kältemischung gut kühlt. Die Umsetzung tritt sofort ein und das Reaktionsprodukt scheidet sich alsbald aus. Man filtriert dann sofort ab, weil bei längerer Einwirkung leicht alles verharzt und sich dunkel färbt. Den gelbgefärbten Filterrückstand löst man in wenig Alkohol, dem einige Tropfen verdünnter Salzsäure zugesetzt sind, um $Mg(OH)_2$ zu lösen.

Aus der alkoholischen Lösung krystallisiert, wenn nicht zu viel Alkohol angewandt wurde, beim Erkalten das β-Acetyldiindolyl in glänzenden, gelben Nadeln aus. Andernfalls setzt man der alkoholischen Lösung etwas Wasser zu und läßt dann auskrystallisieren. Die Verbindung wird aus Alkohol oder Eisessig oder einer Mischung beider umkrystallisiert. Besonders schön ausgebildete, lange, glänzende Nadeln erhält man auch aus Essigsäureanhydrid. Die Ausbeute war wechselnd zwischen 10 und 20 % der Theorie; dabei konnte jedoch der größte Teil des nicht umgesetzten Diindolyls zurückgewonnen werden. Die Verbindung schmilzt bei 217°.

0.1017 g Sbst.: 0.2930 g CO_2, 0.0501 g H_2O. — 0.0866 mg Sbst.: 7.8 ccm N (23°, 745 mm).

$C_{18}H_{14}N_2O$. Ber. C 78.79, H 5.15, N 10.22.
Gef. » 78.58, » 5.51, » 9.90.

β,β'-Dibenzoyl-diindolyl.

Man kann Benzoylchlorid auf Diindolyl direkt einwirken lassen. Man erwärmt Diindolyl mit etwas mehr als der berechneten Menge Benzoylchlorid auf einer kleinen Flamme so lange, bis alles in Lösung gegangen ist und nimmt nach dem Erkalten in Alkohol auf. Das Reaktionsprodukt krystallisiert allmählich aus, wird abgesaugt und mit Alkohol gewaschen.

In sehr glatter Weise bildet sich jedoch das Dibenzoyldiindolyl bei Anwendung der Magnesiumverbindung. Zu einer wie oben angegeben hergestellten ätherischen Suspension von Diindolylmagnesiumbromid gibt man allmählich eine Lösung von Benzoylchlorid in trocknem Äther, wobei man etwa das Doppelte der berechneten Menge anwendet. Es entsteht zunächst eine rot gefärbte Lösung, oft scheidet sich auch ein rotes Harz ab. Die Lösung wird, ohne vorher filtriert zu werden, mit dem gleichen Volumen Alkohol versetzt, wobei die Farbe in Gelb umschlägt und sich allmählich ein schön krystallisierter, gelber Körper abscheidet. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt 80 % der Theorie; die Umsetzung geschieht hier also bei weitem glatter und vollständiger als die Einführung des Acetylrestes. Geringe Mengen Diindolyl wurden auch hier zurückgebildet. Das Dibenzoyldiindolyl ist in fast allen organischen Lösungsmitteln schwer löslich; leicht nur in Benzol und in Pyridin. Zur Reinigung wird es daher in wenig heißem Pyridin gelöst und Alkohol zugesetzt, beim Erkalten scheiden sich schöne Krystalle vom Schmp. 267° ab. Sehr schöne Krystalle erhält man auch aus Essigsäureanhydrid.

0.0839 g Sbst.: 0.2524 g CO_2, 0.0355 g H_2O. — 0.1267 g Sbst.: 7.8 ccm N (24°, 738 mm).

$C_{30}H_{20}N_2O_2$. Ber. C 81.79, H 4.58, N 6.37.
Gef. » 82.05, » 4.73, » 6.67.

Kaliumsalz des Dibenzoyl-diindolyls.

1 g Dibenzoyldiindolyl wird mit konzentriertem alhoholischem Kali übergossen, so daß es eben davon bedeckt wird und kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt. Dann wird das Salz abfiltriert und mit absolutem Alkohol gewaschen. Es bildet hellgelbe, rhombische Täfelchen, ist in Alkohol leicht löslich, in Wasser fast vollkommen unlöslich und wird von diesem beim Kochen zersetzt.

0.1059 g Sbst.: 0.0362 g K_2SO_4.

$C_{30}H_{18}O_2N_2K_2$. Ber. K 15.14. Gef. K 15.34.

Dienoläther des Dibenzoyl-diindolyls.

Am leichtesten und glattesten bildet sich der Dimethyläther. Man kocht am Rückflußkühler 1 g Dibenzoyldiindolyl mit 20 ccm Alkohol und 1 g KOH, bis sich alles gelöst hat und gibt dann 3 g Jodmethyl hinzu. Nach 1 Stunde ist die Umsetzung vollständig; die ausgeschiedenen farblosen Krystallnadeln werden abfiltriert und mit Alkohol gewaschen, in dem sie fast vollständig unlöslich sind. Das gebildete Jodkalium wird mit Wasser entfernt. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Rein erhält man den Äther aus Pyridin und Alkohol. Die Verbindung schmilzt bei 290°.

0.1076 g Sbst.: 0.3229 g CO_2, 0.0526 g H_2O. — 0.1072 g Sbst.: 6 ccm N (16°, 732 mm).

$C_{32}H_{24}N_2O_2$. Ber. C 82.01, H 5.17, N 5.99.
Gef. » 81.84, » 5.47, » 6.25.

Zur Bildung des Diäthyläthers übergießt man Dibenzoyldiindolyl mit wenig Alkohol, erhitzt und versetzt die heiße Lösung mit alkoholischem Kali, bis alles in Lösung gegangen ist und die Lösung schwach alkalisch reagiert. Dazu gibt man Jodäthyl im Überschuß und erwärmt gelinde auf dem Wasserbade unter Aufsetzen eines Rückflußkühlers. Nach einiger Zeit scheiden sich weiße, glänzende Krystalle ab. Man erhitzt noch etwa 1 Stunde und läßt dann mehrere Stunden bei geringer Temperatur stehen, kühlt zuletzt in einer Kältemischung gut ab und filtriert die ausgeschiedenen Krystalle ab. Es bildet sich stets eine geringe Menge Diindolyl zurück, man behandelt daher die abgesaugten Krystalle zunächst mit heißem, kaliumhydroxydhaltigen Alkohol, dann mit gewöhnlichem Alkohol und zuletzt mit Wasser. Zur Analyse wurde das Rohprodukt umkrystallisiert aus Pyridin und Alkohol. Es ist in Alkohol leichter löslich als der Methyläther. Der Schmelzpunkt liegt bei 258°.

0.0718 g Sbst.: 0.2160 g CO_2, 0.0381 g H_2O. — 0.0757 g Sbst.: 3.8 ccm N (17°, 726 mm).

$C_{34}H_{28}N_2O_2$. Ber. C 82.22, H 5.69, N 5.65.
Gef. » 82.05, » 5.94, » 5.53.

Cyclo-äthyliden-tetrahydro-diindolyl.

In einem Bombenrohr erhitzt man 2 g Diindolyl mit 15 g wäßriger Jodwasserstoffsäure vom spez. Gewicht 2.0 und 30 ccm Eisessig während 8 Stunden auf 125°. Nach dem Öffnen der Bombe erhält man eine braun gefärbte Lösung und einen stark verharzten, festen Rückstand. Die Lösung gießt man ab und versetzt sie mit schwefliger Säure, um das darin vorhandene Jod zu binden; dann gibt man Natronlauge zu bis zur alkalischen Reaktion. Dabei scheidet sich ein gelb gefärbter Niederschlag aus, der nach dem Erkalten filtriert und in Alkohol gelöst wird. Man verdampft nun den Alkohol bis zur beginnenden Krystallisation und kühlt die eingeengte Lösung in einer Kältemischung gut ab. Dabei scheidet sich das Reaktionsprodukt oft schon in krystallisierter Form ab, manchmal jedoch auch amorph. Man muß es dann nochmals reinigen. Zu diesem Zweck löst man es in verdünnter, wäßriger Salzsäure, filtriert und macht die Lösung alkalisch. Die Base scheidet sich ab und wird nun nochmals aus Alkohol umkrystallisiert. Manchmal muß man dieses Verfahren noch einmal wiederholen, um zu einem krystallisierenden Stoff zu gelangen. Man erhält dann farblose, glänzende Täfelchen, die sich in Eisessig, Alkohol, Essigester, Benzol, Pyridin, sowie in wäßrigen Mineralsäuren leicht lösen. Der Schmelzpunkt liegt bei 214°.

Der feste, harzige Rückstand aus der Bombe enthält meist auch noch größere Mengen des Reaktionsprodukts in Form seines jodwasserstoffsauren Salzes, das in Eisessig schwer löslich ist. Man löst diesen Rückstand in Alkohol, wobei das unveränderte Diindolyl zurückbleibt und gießt die Lösung in viel mit Salzsäure angesäuertes Wasser, filtriert und macht alkalisch. Die Base scheidet sich aus und wird, wie angegeben, gereinigt.

0.1005 g Sbst.: 0.3046 g CO_2, 0.0647 g H_2O. — 0.1104 g Sbst.: 10.4 ccm N (14°, 742 mm).

$C_{18}H_{18}N_2$. Ber. C 82.39, H 6.92, N 10.69.
Gef. » 82.66, » 7.20, » 10.76.

Ein Chlorhydrat der Base bildet sich beim Auflösen in wäßriger Chlorwasserstoffsäure und krystallisiert daraus beim Eindampfen. Es ist in salzsäurehaltigem Wasser leicht, in reinem schwerer löslich und krystallisiert in derben, dunkelbraunen Nadeln.

0.1100 g Sbst.: 0.2914 g CO_2, 0.0600 g H_2O. — 0.1236 g Sbst.: 10.4 ccm N (18°, 749 mm). — 0.0998 g Sbst.: 0.0119 g Cl (nach Dennstedt).

$C_{18}H_{18}N_2$, HCl. Ber. C 72.33, H 6.41, N 9.38, Cl 11.87.
Gef. » 72.25, » 6.10, » 9.53, » 11.93.

Ein Pikrat ist darstellbar durch Versetzen einer heißgesättigten alkoholischen Lösung der Base mit einer starken alkoholischen Pi-

krinsäurelösung, wobei es ausfällt. Es wurde zur Analyse aus Alkohol und Wasser umkrystallisiert. Braune Nadeln vom Schmp. 165°.

0.1069 g Sbst.: 15.2 ccm N (18°, 748 mm).

$C_{18}H_{18}N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$. Ber. N 15.56. Gef. N 16.08.

Anlagerungsprodukte von Benzoyl- und Acetylchlorid an Cyclo-äthyliden-tetrahydro-diindolyl.

Man löst die Base in Benzoylchlorid auf und läßt einige Zeit stehen.. Es scheiden sich gelbe Krystalle ab, die aus Methylalkohol und Essigester umkrystallisiert werden. In Wasser leicht ohne Zersetzung löslich, werden sie bei Zusatz von Natronlauge wieder zersetzt.

0.1112 g Sbst.: 8.45 ccm N (16°, 750 mm). — 0.0800 g Sbst.: 0.0034 g Cl (nach Dennstedt).

Ber. N 8.43, Cl 5.33.
Gef. » 8.70, » 4.24.

Die Acetylchlorid-Verbindung ist in entsprechender Weise darstellbar und zeigt dieselben Reaktionen.

---

216. J. Lifschitz: Zur Kenntnis der Chinhydrone. (Vorläufige Mitteilung.)

(Eingegangen am 8. August 1916.)

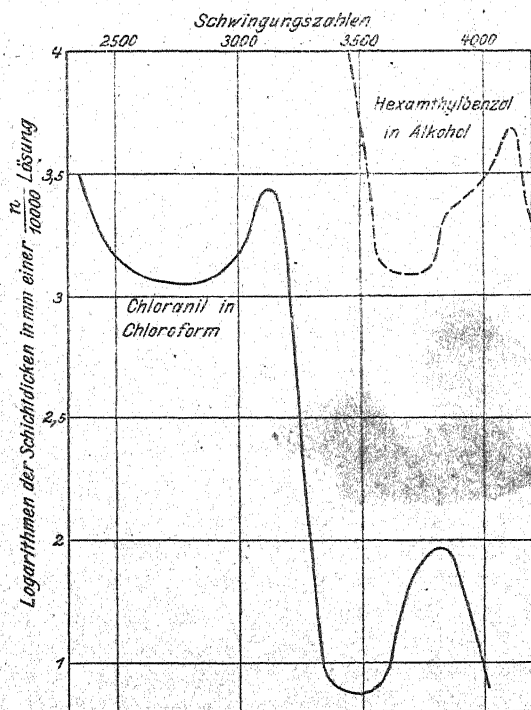
Gelegentlich einer Studie über die farbigen Salze aus *p*-Nitrobenzylcyanid teilten F. Jenner und der Verfasser[1]) die Durchlässigkeitskurven einiger alkoholischer Lösungen von Benzochinhydron mit. Obgleich diese Lösungen, wie natürlich auch uns bekannt war — und aus der Unstimmigkeit von Beers Gesetz deutlich aus der betreffenden Tafel hervorgeht —, ein Gleichgewicht enthalten, schien es auffallend, wie sehr sich die Lichtabsorption des Chinhydrons danach von der der Farbstoffe einerseits, derjenigen der halochromen und *meri*-chinoiden Additionsverbindungen andererseits unterschied. Wir bemerkten schon damals, daß dieses Resultat in Widerspruch mit der von P. Pfeiffer[2]) aufgestellten Theorie zu stehen scheine, wonach bekanntlich alle diese Stoffe als Chromophor einzelne stark ungesättigte Atome enthalten sollen. Danach wäre auch bei den Spektren aller dieser Stoffe eine charakteristische Analogie zu erwarten gewesen.

---

[1]) J. Lifschitz und F. W. Jenner, B. 48, 1730 [1915].
[2]) P. Pfeiffer, A. 404, 1.

Inzwischen hat A. Hantzsch[1]) darauf hingewiesen, daß zwischen den *meri*-chinoiden Salzen und den molekularen Additionsverbindungen vom Typus des Chinhydrons weitgehende optische Verschiedenheiten bestehen und Annahmen über die Konstitution der ersteren ausgesprochen.

Bei einer eingehenden, gemeinschaftlich mit Hrn. cand. chem. H. Lourié seit längerer Zeit durchgeführten Untersuchung über die optischen Eigenschaften der verschiedenen Additionsverbindungen, haben wir auch eine Anzahl von Chinhydronen untersucht. Es zeigte sich dabei, daß die Verhältnisse beim Benzochinhydron keineswegs bei allen oder auch nur dem überwiegenden Teile aller Chinhydrone anzutreffen sind. Wir möchten als besonders geeigneten Beleg hierfür die Eigenschaften des Chinhydrons aus Chloranil und Hexamethylbenzol denen des Benzochinhydrons gegenüberstellen.

Tafel I.

Tafel I gibt zunächst die Kurven der reinen Komponenten in Alkohol bezw. $CHCl_3$.

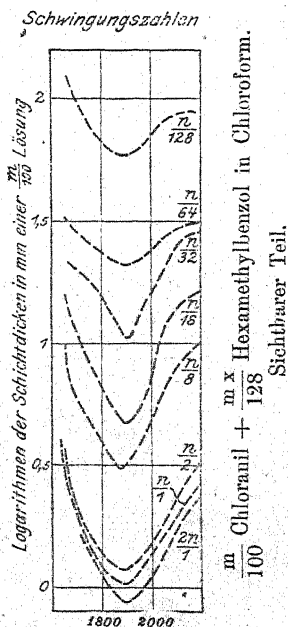
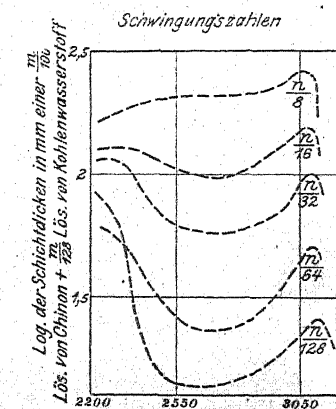
---

[1]) B. 49, 511 [1916].

Tafel II die von $\frac{m}{128}$ Chloroformlösungen des Chinons mit verschiedenen, beigeschriebenen Mengen des Kohlenwasserstoffs im sichtbaren Spektrum.

Tafel III die entsprechenden Kurventeile im Ultraviolett[1]).

Tafel II.

$\frac{m}{100}$ Chloranil + $\frac{m\,x}{128}$ Hexamethylbenzol in Chloroform. Sichtbarer Teil.

Tafel III.

$\frac{m}{100}$ Chloranil in Chloroform, mit wachsenden Mengen Hexamethylbenzol. Ultravioletter Teil.

Der Übersichtlichkeit halber wurde in Tafel II und III folgende Darstellung benutzt. Als Ausgangslösung diente beide Male eine Lösung von $\frac{m}{100}$ Tetrachlor-chinon + $\frac{m}{128}$ Hexamethyl-benzol. In Tafel II ist der jeweilige Gehalt an Kohlenwasserstoff nicht berücksichtigt, wohl aber in Tafel III. Um die entsprechenden Kurventeile an einander zu fügen, subtrahiere man daher von den Ordinaten in Tafel III so oft 0.3 ($=\log 2$), als der Quotient aus beigeschriebener Konzentration und $\frac{n}{128}$ ergibt. Die Kurve für $\frac{n}{64}$ liegt also um 0.3 Einheiten tiefer.

---

[1]) Aufgenommen mit einem Zeißschen Universalspektrographen für Glas- und Quarzoptik. Platten: für sichtbaren Teil Lumière panchromatisch, im Ultraviolett Agfa-Chromo. Als Lichtquelle wurde bezüglich Kohle- und Eisenbogenlicht verwandt. Für die kleinen Schichtdicken benutzen wir planparallele Quarzcuvetten von Zeiß, Jena.

Bei Zusatz von Hexamethylbenzol zur Chloranillösung tritt ein neues Band, das »Chinhydronband« auf, das bei um so kleineren Schichtdicken erscheint, je größere Überschüsse von Kohlenwasserstoff vorhanden sind. Bei 2 Mol. Hexamethylbenzol — der höchsten uns erreichbaren Konzentration — gibt die Intensität derjenigen der Farbstoffbanden kaum nach, ohne daß das Gleichgewicht praktisch vollkommen erreicht sein dürfte.

Gleichzeitig verflacht, wie Tafel III lehrt, das Chloranilband mit wachsendem Zusatz von Kohlenwasserstoff immer mehr und konnte schon bei $\frac{n}{16}$ Hexamethylbenzol-Zusatz kaum mehr charakteristisch aufgenommen werden. Bei noch höheren Konzentrationen wird es mehr und mehr völlig überdeckt durch die übergreifenden, benachbarten Allgemeinabsorptionen.

Man kann hier also mit größter Anschaulichkeit die Verschiebung des Gleichgewichts Chinhydron $\rightleftharpoons$ Chinon + Kohlenwasserstoff optisch verfolgen, da die entsprechenden Banden an verschiedenen Stellen des Spektrums liegen. Die scheinbare Verschiedenheit der optischen Verhältnisse beim Benzochinhydron erklärt sich sehr einfach aus der zufälligen Nähe der Eigenfrequenzen von Additionsprodukt und Chinon, derzufolge eine Überlagerung der entsprechenden Banden auftritt.

Dies folgt übrigens rein theoretisch aus der Gestalt der Benzochinhydron-Kurven insofern, als Wendepunkte in Durchlässigkeits- oder Absorptionskurven nur als durch Überlagerung verschiedener Banden entstanden gedeutet werden können. Es ist daher stets eine Zerlegung in Partialkurven in derartigen Fällen angezeigt.

Es sei bemerkt, daß bei den verschiedenen Chinhydronen eine ganze Reihe von Abstufungen in optischer Hinsicht aufgefunden wurden. So geben die Produkte aus Dichlorchinon mit Hexamethylbenzol ähnliche Resultate wie der mitgeteilte Fall, die aus Anthrachinon und Hydrochinon andererseits eine noch weniger charakteristische Modifikation der Kurve, wie sie bei Benzochinhydron vorlag.

Die enorme Absorptionsintensität konzentrierter Chinhydronlösungen, die sie den Farbstoffen nahebringt, spricht sehr für die Farbstofftheorie von Pfeiffer; ihr gesamtes optisches Verhalten zeigt, daß zwischen ihnen und den *meri*-chinoiden Salzen aus optischen Gründen kein Unterschied der Konstitution postuliert werden kann. Der Unterschied besteht lediglich in der verschiedenen Beständigkeit der Additionsprodukte in Lösung, deren Gründe wir durch weitere Untersuchung aufzufinden bemüht sind. Auch hinsichtlich dieser Beständig-

keit bestehen bekanntlich, wie Schlenk[1]) zeigte, zahlreiche Übergänge zwischen Chinhydronen und *meri*-Chinoiden.

Es sei noch bemerkt, daß die Breite und allfällig geringere Maximalintensität mancher Chinhydronbanden sich zwanglos aus dem Vorhandensein von zwei Stoffen, nämlich Additionsprodukten mit 1 und 2 Mol. benzoider Komponente erklären läßt, deren nahe benachbarten Bänder zusammenfließen.

Wir sind mit dem weiteren Studium dieser Verhältnisse beschäftigt und hoffen in einer späteren, zusammenfassenden Abhandlung auch hierüber eingehend berichten zu können. Gerade der Hinweis von A. Hantzsch auf den Wert, »diese Frage an geeigneteren Versuchsobjekten« zu studieren, gab uns indes Anlaß, schon jetzt über vorstehende Resultate zu referieren. Die Frage nach der Konstitution der Phenazonium- und Acridoniumsalze[2]) wird natürlich durch unsere Ergebnisse in keiner Weise berührt.

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

---

217. Wilhelm Schneider und Johanna Sepp: Äthyl-thioglucosid[3]).

[Mitteilung aus dem I. Chemischen Institut der Universität Jena.]
(Eingegangen am 7. August 1916.)

Während wir eine Reihe von kompliziert zusammengesetzten schwefelhaltigen Glykosiden kennen, in denen der Zucker durch Vermittelung des Schwefels an das Aglykon gebunden ist, — es sei an die natürlichen Senfölglykoside und an die, wenigstens in acetylierter Form hergestellten, Thiourethan-glykoside[4]) erinnert —, sind von einfachen Thioglykosiden bisher nur das Thiophenolglucosid und das Thiophenollactosid[5]) dargestellt worden. Beim Versuch, aliphatische Thioglykoside aus Mercaptanen und Zuckern durch Einwirkung von starker Salzsäure in ähnlicher Weise zu gewinnen, wie sie zur Bildung

---

[1]) A. 368, 271 [1909]. [2]) A. Hantzsch, l. c.

[3]) Ich halte es für zweckmäßig, die beiden Schreibweisen »Glykosid« und »Glucosid« in verschiedenem Sinne anzuwenden. Unter »Glykosiden« würde man die Verbindungen aller Zuckerarten mit Alkoholen, Phenolen usw. zu verstehen haben, mit »Glucosiden« würden aber die entsprechenden Abkömmlinge der Glucose im besonderen zu bezeichnen sein, so wie man ja auch im einzelnen von Galaktosiden, Rhamnosiden usw. spricht. W. Schneider.

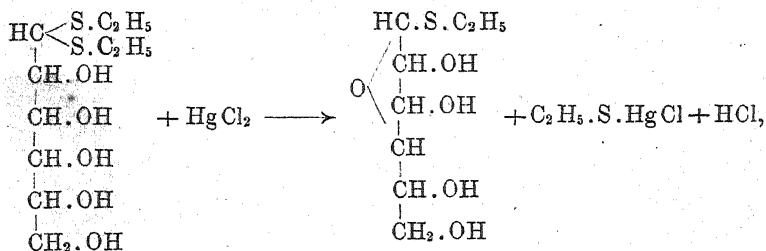
[4]) Wilhelm Schneider und Mitarbeiter, B. 47, 1258, 2218 [1914].

[5]) E. Fischer und Delbrück, B. 42, 1476 [1909].

der Alkoholglykoside geführt hatte, erhielt E. Fischer[1]) an Stelle der erwarteten Thioglykoside die Mercaptale der Zucker, d. h. Verbindungen, die durch Kondensation von zwei Molekülen Mercaptan mit einem Zuckermolekül entstanden waren, und die bezüglich ihrer Konstitution den Mercaptalen der gewöhnlichen Aldehyde an die Seite zu stellen sind.

Diese Glyko-mercaptale spalten, wie Fischer fand, unter Einwirkung gewisser Schwermetallsalze, wie Silbernitrat oder Quecksilberchlorid leicht den Mercaptanrest vollständig wieder ab unter Bildung von Metallmercaptiden und Zuckern. Es schien uns nun nicht unwahrscheinlich, daß bei diesem Zerfall der Mercaptale in die Komponenten als Zwischenprodukte die Thioglykoside gebildet werden.

In der Tat gelang es uns, zunächst beim Glucose-äthylmercaptal festzustellen, daß man leicht aus dieser Verbindung ein Äthyl-thioglucosid gewinnen kann, wenn man das Mercaptal mit nur genau einem Molekül entsprechender Menge Quecksilberchlorid umsetzt. Dann verläuft die Reaktion zum überwiegenden Teil im Sinne der Gleichung:

$$\begin{array}{l} HC{<}^{S.C_2H_5}_{S.C_2H_5} \\ \quad | \\ CH.OH \\ \quad | \\ CH.OH \\ \quad | \\ CH.OH \\ \quad | \\ CH.OH \\ \quad | \\ CH_2.OH \end{array} + HgCl_2 \longrightarrow \begin{array}{l} HC.S.C_2H_5 \\ \quad | \\ CH.OH \\ \quad | \\ O \quad CH.OH \\ \quad | \\ CH \\ \quad | \\ CH.OH \\ \quad | \\ CH_2.OH \end{array} + C_2H_5.S.HgCl + HCl,$$

und das Thioglucosid läßt sich leicht in befriedigender Ausbeute gewinnen.

Das Äthyl-thioglucosid unterscheidet sich vom Mercaptal besonders durch sein starkes, positives Drehungsvermögen, durch den höheren Schmelzpunkt und durch die etwas größere Beständigkeit gegenüber Quecksilberchlorid. In seinem Drehungsvermögen ähnelt es dem α-Äthyl-glucosid, und vielleicht ist daraus der Schluß erlaubt, daß es ebenfalls der α-Glucosereihe angehört. Eine isomere β-Verbindung scheint bei der Reaktion nicht gleichzeitig zu entstehen. Über das Verhalten des Äthyl-thioglucosids gegen Enzyme werden wir später berichten.

Wir zweifeln nicht, daß sich auch aus anderen Glyko-mercaptalen auf gleichem Wege die entsprechenden Thioglykoside werden darstellen lassen, und sind mit dahinzielenden Versuchen beschäftigt.

---

[1]) B. 27, 673 [1894].

Äthyl-thioglucosid, $C_6H_{11}O_5.S.C_2H_5$.

8.55 g Glucose-äthylmercaptal (Schmp. 127°) und 8.20 g $HgCl_2$ wurden je in 300 ccm heißem Wasser gelöst und die Lösungen nach dem Abkühlen zusammengegeben. Augenblicklich schied sich ein voluminöser, weißer Niederschlag, bestehend aus Quecksilberchlorid-mercaptid, in reichlicher Menge ab. Zur Vermeidung von Hydrolyse durch die freiwerdende Salzsäure wurde die Flüssigkeit von Zeit zu Zeit mit *n*-Natronlauge neutralisiert, bis sich bei weiterem Stehen keine neue Säure mehr bildete. Nach etwa 2 Stunden wurde vom Niederschlag abfiltriert, das Filtrat mit einer Spur überschüssigen Ammoniaks versetzt und auf dem Wasserbade eingeengt. Dann wurde der zugesetzte Indicator durch Behandlung der eingeengten Lösung mit Tierkohle entfernt und die Lösung schließlich im Vakuum vollständig zur Trockne gedunstet. Der Rückstand wurde mit Essigester ausgekocht und die Lösung filtriert. Beim Erkalten krystallisierte das Äthyl-thioglucosid in feinen, weißen, seidigglänzenden Nädelchen aus dem Filtrate aus. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Essigester schmilzt das Glucosid bei 153°. Durch sorgfältiges Aufarbeiten der Mutterlaugen wurden weitere Mengen der Verbindung erhalten, so daß die Ausbeute insgesamt 4.4 g (= etwa 65 % der Theorie) betrug.

Das Äthyl-thioglucosid ist stark rechtsdrehend, schmeckt bitter und löst sich sehr leicht in kaltem Wasser; in absolutem Alkohol ist es erheblich schwerer löslich als das Mercaptal. Fehlingsche Lösung wird auch in der Siedehitze nicht reduziert. Beim Kochen mit verdünnten Säuren wird die Verbindung leicht in Mercaptan und Zucker gespalten. Gegen Alkali ist sie beständig. Beim Versetzen einer wäßrigen Lösung des Thioglucosids mit wäßrigem Quecksilberchlorid bleibt die Mischung im ersten Augenblick klar, nach sehr kurzer Zeit jedoch scheidet auch sie Quecksilberchlorid-mercaptid aus.

0.2030 g Sbst.: 0.3178 g CO_2, 0.1290 g H_2O. — 0.1952 g Sbst.: 0.2074 g $BaSO_4$.

$C_8H_{16}O_5S$. Ber. C 42.85, H 7.14, S 14.32.
Gef. » 42.70, » 7.11, » 14.60.

Das optische Drehungsvermögen wurde in wäßriger Lösung bestimmt. 0.6747 g gelöst zu 20 ccm zeigten im Natriumlicht bei 20° und im 2-dm-Rohr eine Drehung von $\alpha^D = + 8.15°$. Mithin berechnet sich $[\alpha]_D^{20} = + 120.8°$.

Tetraacetyl-[äthyl-thioglucosid], $(CH_3.CO)_4C_6H_7O_5.S.C_2H_5$.

1 g Thioglucosid wurde mit 0.5 g wasserfreiem Natriumacetat in 6 g Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade 2½ Stunden erhitzt.

Die Reaktionsflüssigkeit wurde dann auf Eis gegossen und die abgeschiedene ölige Acetylverbindung nach dem Abstumpfen der Essigsäure in Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde über Chlorcalcium getrocknet, dann eingedunstet. Es hinterblieb ein Sirup, der beim Anreiben rasch krystallinisch erstarrte. Durch Umkrystallisieren aus 50-prozentigem Alkohol wurde die Acetylverbindung in schönen, farblosen, derben, prismatischen Nadeln vom Schmp. 63° erhalten. Mit Quecksilberchlorid reagiert sie in 50-prozentiger alkoholischer Lösung auch in der Siedehitze nicht merklich.

0.2681 g Sbst.: 0.1693 g $BaSO_4$.

$C_{16}H_{24}O_9S$. Ber. S 8.18. Gef. S 8.67.

Das optische Drehungsvermögen wurde in alkoholischer Lösung bestimmt. 0.5450 g gelöst zu 20 ccm zeigten im Natriumlicht bei 20° im 2-dm-Rohr eine Drehung von $\alpha_D = + 8.46°$. Mithin berechnet sich $[\alpha]_D^{20} = + 155.2°$.

Zur Bestimmung der Acetylgruppen wurden 0.4512 g der Acetylverbindung in 45.5 ccm *n*-Natronlauge gelöst und die Lösung 2 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Hiernach wurde mit *n*-Salzsäure zurücktitriert. Dazu wurden 41 ccm der Säure gebraucht. Die Differenz von 4.5 ccm *n*-Natronlauge war also zur Verseifung der Acetylgruppen verbraucht worden. Für die Abspaltung von 4 Acetylgruppen aus einer Verbindung $C_8H_{12}O_5S(CH_3.CO)_4$ berechnen sich 4.6 ccm *n*-Natronlauge.

---

218. P. Karrer: Über die Brechwurzel-Alkaloide.

[Aus der Chemischen Abteilung des Georg-Speyer-Hauses, Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 5. August 1916.)

Die vorliegende Untersuchung war schon lange abgeschlossen, als mir die Arbeit von Carr und Pyman[1]) — infolge des Krieges verspätet — über denselben Gegenstand bekannt wurde. Carr und Pyman und ich sind in verschiedener Hinsicht zu ähnlichen Resultaten gelangt. Bei der Unsicherheit, die gegenwärtig in der Chemie der Brechwurzel-Alkaloide herrscht, ist indessen die ausführliche Wiedergabe auch derjenigen meiner Versuchsergebnisse, die sich mit jenen der englischen Autoren decken, nicht überflüssig, besonders auch weil sie in anderer Absicht unternommen und deshalb nach anderer Richtung ausgebaut wurden. Und da die Grundzüge der Emetin-Chemie

---

[1]) Soc. 105, 1591 u. ff. [1914].

nunmehr festliegen, so soll ein kurzer geschichtlicher Überblick über ihre Entwicklung vorangeschickt werden.

Geschichtlicher Teil.

Trotzdem das wichtigste Alkaloid der Brechwurzel, das Emetin, schon vor beinahe 100 Jahren (1817) von Pelletier isoliert wurde, so ist über seine chemischen Eigenschaften bis vor kurzem recht wenig bekannt gewesen. Erst in der allerletzten Zeit wurde die Bearbeitung intensiver aufgenommen, nachdem L. Rogers[1]) gefunden hatte, daß in dem Emetin ein vorzügliches, spezifisch wirkendes Mittel gegen Amöben-Dysenterie vorliegt. Die biologische und medizinische Wichtigkeit, die dieses Alkaloid dadurch erlangte, bildeten auch einen neuen Anreiz für die chemische Forschung.

Die Literatur über die Chemie des Emetins ist voller Widersprüche. Das mag verschiedene Ursachen haben. Vor allem haben die älteren Forscher nicht reines Emetin, sondern ein Alkaloidgemenge von Emetin, Cephaelin und Psychotrin zu ihren Versuchen benutzt. Dann aber bot die Reinigung des Emetins und seiner Derivate noch dadurch besondere Schwierigkeiten, weil diese Verbindungen oft amorph sind, oder nur schwer krystallisiert gewonnen werden können. Vom reinen Emetin selbst krystallisieren nur die halogenwasserstoffsauren Salze einigermaßen gut, am schönsten das Jodhydrat.

Die Forscher, die über Emetin arbeiteten, haben für die Zusammensetzung dieser Verbindung folgende Daten ermittelt:

1823	Dumas und Pelletier	$C_{30}H_{44}N_2O_8$
1863	Reich	$C_{20}H_{30}N_2O_5$
1875/76	Glénard	$C_{15}H_{22}NO_2$
1877	Lefort und Wurz	$C_{28}H_{40}N_2O_5$
—	Richters Tabellen der Kohlenstoffverbindungen	$C_{30}H_{40}N_2O_4$
1887	Kunz-Krause	$C_{30}H_{40}N_2O_5$
1893/94	Paul und Cownley	$C_{30}H_{44}N_2O_4$
1902	Frerichs u. N. de Fuente Tapis	$C_{30}H_{44}N_2O_4$
1911	Keller	$C_{30}H_{44}N_2O_4$
1914	Windaus (ohne Analyse)	$C_{30}H_{42}N_2O_4$ od. $C_{15}H_{21}NO_2$
1914	Hesse	$C_{30}H_{40}N_2O_5$
1914	Carr und Pyman	$C_{29}H_{40}N_2O_4$

Wir sehen also, bis in die neueste Zeit hinein ist über die empirische Formel des Emetins noch keine Einigung erzielt.

---

[1]) British med. Journ. 1912, Nr. 2686, S. 1424 und Nr. 2995, S. 105.

Nicht minder widerspruchsvoll sind die übrigen Angaben der verschiedenen Autoren.

Kunz-Krause[1]) bestimmte im Emetin 4 Methoxylgruppen. O. Keller[2]) dagegen schreibt: »Eine Reihe von Methoxylbestimmungen nach Zeisel ergaben zwar das Vorhandensein von mehreren Methoxylgruppen, lieferte aber sowohl unter Verwendung von reinem Emetin, wie Emetinjodid aus unbekannten Gründen so schwankende Werte, daß sie vorläufig unberücksichtigt bleiben müssen.«

Im Dibenzoyl-emetin fand O. Keller zwei Methoxylgruppen. Hesse[3]) sowohl als Carr und Pyman[4]) bestätigten nun in neuester Zeit durch eine Reihe von Methoxylbestimmungen die alte Angabe von Kunz-Krause, wonach im Emetin 4 Methoxylgruppen vorhanden sind.

Kunz-Krause nahm an, daß die beiden Stickstoffatome tertiär gebunden seien. O. Keller[5]) dagegen machte später durch die Darstellung einer Nitrosoverbindung, sowie einsäuriger Acylderivate des Emetins wahrscheinlich, daß einem Stickstoffatom tertiärer, dem anderen sekundärer Charakter zukommt. In seiner ausführlichen Arbeit konnte diese letztere Ansicht von Hesse durch die Darstellung verschiedener, wohl charakterisierter Monoacyl-emetine sichergestellt werden.

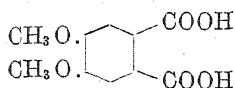
Die Methylierung des Emetins studierte als erster Kunz-Krause[6]). Er will hierbei ein quaternäres Salz der Formel $C_{30}H_{40}(CH_3)N_2O_5J$ erhalten haben. Keller konnte diesen Befund nicht bestätigen, dagegen unter etwas anderen Versuchsbedingungen eine Verbindung der Formel $C_{30}H_{43}O_4N(CH_3)J.N(CH_3)_2J$ isolieren. Später stellte auch er einen Körper her, dem er die Formel eines Monomethylemetins zuweist[7]). Auch Hesse studierte die Methylierung, und er beschreibt ein Dimethylemetinjodid der Formel $C_{30}H_{48}N_2O_5(CH_3J)_2$. Im Widerspruch damit ermittelten Carr und Pyman für die von Hesse hergestellte Verbindung die Zusammensetzung $C_{32}H_{48}O_4N_2J_2$. Ferner gelang Carr und Pyman die Herstellung eines *N*-Monomethylemetins.

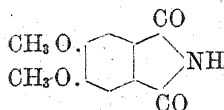
Sehr verschiedener Ansicht sind einzelne Forscher über die Frage, ob das Emetin noch eine freie Hydroxylgruppe enthält. Kunz-Krause[8]) bezeichnet dies als wahrscheinlich, und zwar nimmt er eine alkoholische Hydroxylgruppe an. O. Keller[9]) dagegen spricht dem Emetin ein phenolisches Hydroxyl zu. Diese Behauptung stützt sich hauptsächlich darauf, daß Keller nach der Zinkstaub-Destillation etwas Guajacolpikrat isoliert haben will. Hesse[10]) wiederum spricht in Übereinstimmung mit Kunz-Krause dem Emetin ein alkoholisches Hydroxyl zu, während Carr und Pyman dies entschieden bestreiten.

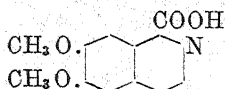
---

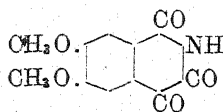
[1]) Ar. **232**, 478. [2]) Ar. **249**, 521. [3]) A. **405**, 1. [4]) l. c.
[5]) Ar. **249**, 522; **251**, 701. [6]) Ar. **225**, 474. [7]) Ar. **251**, 704.
[8]) Ar. **232**, 466 u. ff. [9]) Ar. **251**, 701 u. ff. [10]) l. c.

Es ist selbstverständlich, daß die Oxydation des Emetins, die event. Einblick in die Konstitution dieses Alkaloids gestatten konnte, von verschiedenster Seite studiert wurde. Die älteste Angabe hierüber findet sich wohl in der Arbeit von Kunz-Krause[1]). Er erhielt bei der Oxydation mittels Kaliumpermanganats zwei stickstoffhaltige Säuren, von denen die eine in Wasser leicht löslich ist und von Ferrosalzen blutrot gefärbt wird, während die andere schwer löslich und der Nicotinsäure ähnlich sein soll. Nähere Angaben über die Natur dieser Verbindungen finden sich leider nicht. In neuerer Zeit fand Windaus, daß durch Oxydation des Emetins mit Kaliumpermanganat *m*-Hemipinsäure:

CH_3O, CH_3O — COOH, COOH

und das entsprechende Imid:

CH_3O, CH_3O — CO, NH, CO

gebildet wird. Fast zur selben Zeit und unabhängig von Windaus bestätigten Carr und Pyman dessen Beobachtung. Außerdem teilen Carr und Pyman mit, daß sie unter den Oxydationsprodukten eine sehr kleine Menge von 6.7-Dimethoxy-isochinolin-1-carbonsäure:

CH_3O, CH_3O — COOH, N

aufgefunden haben. Bei der Oxydation mittels Chromsäure erhielt L. Hermans im Laboratorium von Windaus (Dissert., Freiburg i. B., 1915) eine gelbe Substanz mit schwach basischem Charakter, in der wahrscheinlich das bisher noch unbekannte Dimethoxy-phthalonimid vorliegt:

CH_3O, CH_3O — CO, NH, CO, CO.

Ein interessantes Oxydationsprodukt erzielten Carr und Pyman bei Verwendung von Eisenchlorid als Oxydationsmittel. Diese gelb gefärbte, als Rubremetin bezeichnete Verbindung hat die Zusammensetzung $C_{29}H_{32}O_4N_2$, also diejenige eines Dehydroproduktes.

Über den Charakter der stickstoffhaltigen Gruppierung im Emetin-Molekül haben wir erst aus den neueren Arbeiten konkrete Anhalts-

[1]) Schweizer Wochenschr. f. Pharmazie 34, 358.

punkte gewonnen. Kunz-Krause erhielt seinerzeit bei der Kalischmelze eine Base mit Chinolingeruch, woraus er schloß, daß das Emetin zu den Chinolinabkömmlingen gehört. Die Natur der oben erwähnten Oxydationsprodukte erlaubte hingegen sowohl Windaus, als auch Carr und Pyman den Schluß zu ziehen, daß im Emetin mindestens ein Isochinolinkern enthalten ist; besonders durch die Auffindung von Dimethoxy-phthalonimid und der 6.7-Dimethoxy-isochinolin-1-carbonsäure unter den Oxydationsprodukten scheint diese Annahme sichergestellt. Auch durch spektroskopische Daten schließen Carr und Pyman auf einen Isochinolinkern. Zu erwähnen bleibt noch, daß O. Keller nach der Zinkstaub-Destillation eine Base gewann, der er unter Vorbehalt die Formel $C_6H_{16}N_2$ zuweist.

Dem Cephaelin haben seine Entdecker Paul und Cownley die Formel $C_{28}H_{40}N_2O_4$ gegeben. Bis auf die Neuzeit wurde dann über dieses Alkaloid nichts weiter bekannt. Erst Hesse[1]) nahm (1914) die Untersuchung wieder auf. Er ermittelte die Zusammensetzung $C_{28}H_{38}N_2O_4$, wies nach, daß Cephaelin 3 Methoxylgruppen und eine phenolische Hydroxylgruppe enthält und bei der Acylierung Diacylderivate liefert. Das durch Erhitzen des Cephaelins mit Jodwasserstoffsäure sich bildende Norcephaelin sprach er selbst mit Noremetin identisch an, widerrief jedoch diese Angabe später.

Carr und Pyman[2]) bestätigten ebenfalls die empirische Formel $C_{28}H_{38}N_2O_4$. Sie studierten besonders die Methylierung des Cephaelins und erhielten dabei je nach den Bedingungen *N*-Monomethyl-cephaelin, Emetin oder *N*-Methyl-emetin. Aus diesem wichtigen Befund schlossen sie, daß Emetin den Methyläther des Cephaelins darstellt. Das Norcephaelin sprachen sie im Gegensatz zum Befund Hesses als identisch mit Noremetin an. Durch Oxydation mit Eisenchlorid gelangten sie ähnlich wie beim Emetin zu gelben Oxydationsprodukten, die infolge ihrer relativ einfachen Zusammensetzung $C_{18}H_{18}O_3NCl$ und $C_{20}H_{27}O_3NCl_2$ Interesse beanspruchen.

Auf die Besprechung der Literatur über das dritte Brechwurzel-Alkaloid, das Psychotrin, soll hier verzichtet werden. Es sei auf die Arbeit von Carr und Pyman verwiesen, in welcher die wichtigsten Angaben über Psychotrin enthalten sind.

Theoretischer Teil.

Der Umstand, daß beinahe jeder Forscher, der sich mit Emetin beschäftigte, eine andere Zusammensetzung für dieses Alkaloid ermittelte, dürfte, wie eingangs bemerkt wurde, zum Teil davon herrühren, daß

---

[1]) A. **405**, 1 u. ff. [2]) Soc. **105**, 1591 u. ff. [1914].

die Verbindung nicht ganz leicht absolut rein zu erhalten ist. Die entschieden wichtigere Ursache muß aber meiner Meinung nach darin erblickt werden, daß einzelne Autoren die Eigenschaften des Emetins zu wenig berücksichtigen. Nach meinen Erfahrungen eignen sich die Emetin- und Cephaelinbasen recht wenig zur Elementaranalyse. Emetin hält hartnäckig Wasser zurück und da es schon bei ca. 70° schmilzt und schon vorher erweicht, so kann es nur sehr schwer richtig getrocknet werden. Mehrere Forscher haben sich deshalb so geholfen, daß sie das Emetin in geschmolzenem Zustande trockneten, ein Verfahren, das aber wenig empfehlenswert erscheint. Schon Kunz-Krause stellte seinerzeit fest, daß hierbei der Kohlenstoffgehalt sukzessive ansteigt, also eine Veränderung der Substanz eintreten muß.

Viel besser eignen sich für die Analyse die halogenwasserstoffsauren Salze des Emetins. Im Gegensatz zum Emetin krystallisieren sie gut, lassen sich also weitgehend reinigen, und können bei 100—120° ohne jede Gefahr zur Gewichtskonstanz getrocknet werden. Sie enthalten lufttrocken meist mehrere Moleküle Krystallwasser, und es ist eigenartig, daß mehrere Autoren gerade diese krystallwasserhaltigen Präparate zur Analyse benutzten, indem sie einerseits eine Wasserbestimmung vornahmen und bei ihren analytischen Resultaten das ein für allemal bestimmte Krystallwasser in Anrechnung brachten. Diese Methode ist für eine so hochmolekulare Verbindung, wie sie das Emetin darstellt und bei der die Analysendaten so leicht zweideutig werden können, absolut zu verwerfen. Denn durch den Umstand, daß die vielleicht mit einem kleinen Fehler behaftete Wasserbestimmung be den anderen Bestimmungen immer wieder in Anrechnung gebracht werden muß, können sich die Fehler leicht summieren. Ich benutzte für die Analyse des Emetins und Cephaelins fast ausschließlich die vollständig getrockneten, halogenwasserstoffsauren Salze, meist die Chlorhydrate. Wie im experimentellen Teil durch Analysen belegt werden wird, hat sich nun ergeben, daß das Emetinchlorhydrat bei 100° hartnäckig etwas Wasser zurückhält, welches bei dieser Temperatur auch nach stundenlangem Trocknen nicht entweicht. So getrocknete Präparate gaben Analysenzahlen, die ziemlich genau auf die Formel $C_{30}H_{42}N_2O_5$, 2HCl stimmten. Wurde das Emetinchlorhydrat dagegen bei 110—115° entwässert, so stimmten die erhaltenen Werte auf $C_{29}H_{40}N_2O_4$, 2HCl. Sowohl Hesse als auch Carr und Pyman haben richtig analysiert. Hesse verwendete ein bei 100° getrocknetes Präparat, Carr und Pyman ein solches, das bei 110° getrocknet war. Dementsprechend ermittelte Hesse für das Emetin die Formel $C_{30}H_{40}N_2O_5$, Carr und Pyman $C_{29}H_{40}N_2O_4$. Letztere Formel ist die richtige. Auch ich gebe dem Emetin die empirische

Formel $C_{29}H_{40}N_2O_4$, dem Cephaelin $C_{28}H_{38}N_2O_4$. Hierbei ist nur der Vorbehalt zu machen, daß vielleicht einmal noch eine kleine Korrektur am Wasserstoffgehalt nötig werden könnte. Ein Mehr oder Weniger von 1—2 Atomen H ist durch einfache Analyse nicht zu entscheiden, hierüber kann erst die vollständige Erkenntnis der Konstitution dieser Alkaloide ein endgültiges Urteil gestatten. Im übrigen jedoch dürfte damit nun die viel diskutierte Frage über die empirische Zusammensetzung des Emetins endlich erledigt sein.

Cephaelin unterscheidet sich vom Emetin in der Zusammensetzung durch ein Weniger der Gruppe CH_2. Es besitzt die empirische Formel $C_{28}H_{38}N_2O_4$, was im Einklang steht mit den Angaben von Hesse und Carr und Pyman.

Die Methoxylbestimmung nach Zeisel verläuft sowohl beim Emetin als auch beim Cephaelin sehr leicht und ist längstens in einer Stunde beendet. In Übereinstimmung mit den Angaben von Hesse und Carr und Pyman fand ich beim Emetin 4, beim Cephaelin 3 Methoxyle.

Die entmethylierten Verbindungen lassen sich leicht isolieren. Ich nenne sie zur Bezeichnung ihres phenolischen Charakters Emetolin. Carr und Pyman sprechen Noremetin und Norcephaelin als identisch an, Hesse widerrief eine ähnliche Mitteilung. Nach Carr und Pyman soll Noremetinchlorhydrat die Formel $C_{25}H_{32}O_4N_2, 2HCl$ zukommen. Nach meinen Versuchen liegen die Verhältnisse indessen wesentlich komplizierter. Wird das durch Erhitzen von Emetin mit Jodwasserstoffsäure erhaltene Emetolinjodhydrat mit Bicarbonat zerlegt, so resultiert ein weißes, amorphes Pulver, das aber noch nicht einheitlich ist, sondern noch wechselnde Mengen Jod enthält. Das Jod kann durch Erwärmen der alkoholischen Lösung der Verbindung mit Silberoxyd leicht herausgenommen werden, muß demnach aliphatisch gebunden sein. Über die nähere Bindungsweise möchte ich indessen heute noch keine Vermutung aussprechen. Ein ganz analoges Resultat erzielt man, wenn man die Entmethylierung des Emetins mittels Salzsäure im Rohr vornimmt. Das hierbei entstehende Chlorhydrat enthält, was Carr und Pyman übersehen haben, zwei verschiedene Arten von Chlor, ionogen gebundenes und aliphatisch gebundenes, letzteres allerdings hier nur in sehr geringer und stets wechselnder Menge, meist 1—2%. Die unter Verwendung von Jodwasserstoffsäure oder Salzsäure gewonnene und von Silberoxyd von Halogen befreite Emetolinbase zeigt den konstanten Schmelzpunkt von 205°, ist sehr leicht löslich in Natronlauge, auch in viel überschüssigem Ammoniak und in überschüssiger Soda. Ammoniakalische Silbernitratlösung wird schon in der Kälte reduziert; die saure Lösung gibt mit einem Tropfen

Eisenchlorid eine sattgrüne Färbung, die auf Zusatz von 1 Tropfen überschüssigem Ammoniak in violettrot umschlägt. Durch alle diese Reaktionen charakterisiert sich das Emetolin und damit auch das Emetin als ein Brenzcatechin-Derivat.

Nun ergab sich die interessante Tatsache, daß die aus dem Cephaelin durch Entmethylierung erhaltene neue Base mit dem Emetolin in jeder Hinsicht identisch ist. Das Rohprodukt enthält auch noch aliphatisch gebundenes Halogen, das durch Silberoxyd leicht entfernt werden kann. Die so gereinigte, aus heißem Alkohol umgelöste Verbindung schmilzt bei 205° und zeigt alle Brenzcatechin-Reaktionen.

Das wichtige Ergebnis dieser Untersuchungen war somit die Erkenntnis, daß Cephaelin und Emetin durch Entmethylieren die gleichen Norverbindungen liefern, also nur in Bezug auf die Veresterung verschieden sein können. Da nun das Emetin 4 Methoxyle, das Cephaelin 3 Methoxyle besitzt, so ist das Emetin einfach ein Methyläther des Cephaelins, d. h. im Cephaelin sind 3 von 4 OH-Gruppen methyliert, im Emetin dagegen alle 4. Cephaelin und Emetin stehen also im gleichen Verhältnis zu einander wie etwa Cuprein und Chinin oder Morphin und Kodein.

Damit haben wir auch schon die Funktionen von 4 im Emetin und Cephaelin vorkommenden Sauerstoffatomen festgelegt: im Emetin sind 4 Methoxyle, im Cephaelin 3 und eine phenolische OH-Gruppe. Über die gegenseitige Stellung dieser Gruppen läßt sich vorläufig so viel sagen, daß mindestens 2 in *ortho*-Stellung zu einander stehen, da ja das Emetolin Brenzcatechin-Reaktion zeigt. Das steht auch in Übereinstimmung mit dem Befund von Windaus, der aus Emetin durch Oxydation *m*-Hemipinsäure, $(CH_3O)_2C_6H_2(COOH)_2$, gewann. Aus Cephaelin konnte er dagegen diese Säure nicht erhalten. Das dürfte dafür sprechen, daß im Cephaelin gerade eines dieser 2 Methoxyle entmethyliert ist. Gestützt wird diese Auffassung durch meine Beobachtung, daß das Cephaelin mit Eisenchlorid typische Guajacol-Reaktion, Flaschengrün-Färbung, gibt.

Nach der Erkenntnis der nahen Verwandtschaft von Emetin und Cephaelin lag es nahe, die Probe aufs Exempel zu machen und das Cephaelin durch Methylieren in Emetin überzuführen. Diese Versuche wurden, wie nochmals bemerkt sei, vollständig unabhängig von der Arbeit von Carr und Pyman[1]) unternommen. Wenn man

[1]) Vergl. die Patentanmeldungen der Höchster Farbwerke.

die methylalkoholische, 2 Mol. Natrium enthaltende Cephaelinlösung mit 1 Mol. Dimethylsulfat versetzt und diese Mischung im Rohr einige Stunden gelinde erwärmt, so läßt sich nachher eine alkaliunlösliche Verbindung in befriedigender Ausbeute isolieren, die zwar noch nicht ganz rein ist[1]), aus der aber über das gut krystallisierende jodwasserstoffsaure Salz reines Emetin gewonnen werden kann, das in seinen chemischen und biologischen Eigenschaften mit dem natürlichen vollkommen identisch sich erweist.

Viel besser und einfacher gelingt aber, wie im experimentellen Teil beschrieben wird, die Methylierung des Cephaelins mittels nascierenden Diazomethans. Das so erhaltene Produkt ist gleich ziemlich rein und die Ausbeute sehr befriedigend. Die Identität mit natürlichem Emetin erhellt aus der folgenden kleinen Gegenüberstellung:

Synthetisches Emetin.	Natürliches Emetin.
Schmp. der Base 70—73° (unscharf)	Schmp. der Base 70—74° (unscharf)
» des Chlorplatinats 248—249°	» des Chlorplatinats 248—249°
» des Jodhydrats 215—216°[2])	» des Jodhydrats 215—217°
mit Nitrit eine Nitrosoverbindung	mit Nitrit eine Nitrosoverbindung
Tox. d. Chlorhydrats f. 20 g Maus-Gew. subc.: 1/1500 † nach 6 Tagen	Tox. d. Chlorhydrats f. 20 g Maus-Gew. subc.: 1/1500 † nach 5 Tagen
1/2000 kommt durch.	1/2000 kommt durch.

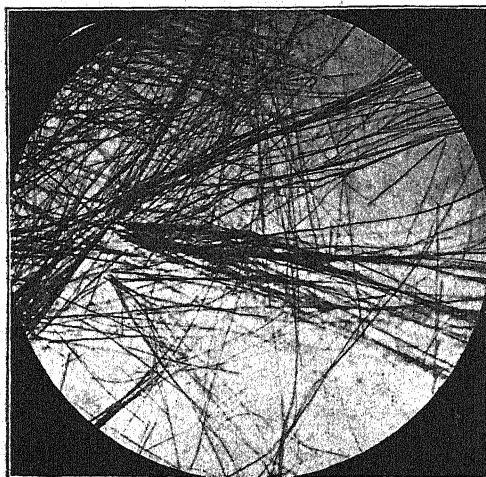
Die Krystallgestalt der Jodhydrate von synthetischem und natürlichem Emetin ist vollkommen gleich, wie sich aus den umstehenden Photographien (S. 2066) ergibt:

Auch die Analyse des Jodhydrates des synthetischen Emetins stimmt sehr gut. Irgend ein Zweifel an der Identität der Produkte ist damit ausgeschlossen. Da die Carthagena-Droge (im Gegensatz zur Rio-Droge) bedeutend mehr von dem für die Ruhrbehandlung wertlosen Cephaelin als von Emetin enthält, so ist durch die Überführung des Cephaelins ins Emetin ein Weg zur vollkommenen Ausnutzung dieser Droge gegeben.

---

[1]) Es ist noch etwas *N*-methylierte Verbindung dabei.

[2]) Betreffend des Schmelzpunktes des Jodhydrats ist zu bemerken, daß mein Befund mit den Angaben von Keller (238—240°) und Carr und Pyman (235—238°) nicht übereinstimmt. Bei langsamem Erhitzen schmilzt die Verbindung schon bei 215—216°. Allerdings tritt die Schmelze nicht augenblicklich ein, man muß die Temperatur einige Zeit auf 215—216° halten, dann ist aber auch vollständige Verflüssigung eingetreten. Es wurden selbstverständlich nur mehrfach aus Alkohol umkrystallisierte Proben verwendet.

Auf demselben Weg lassen sich nun auch homologe Emetine bereiten. Von diesen mögen heute die Äthyl- und die Propylverbindungen erwähnt sein. Die halogenwasserstoffsauren Salze dieser beiden Homologen sind gegenüber denjenigen des Emetins durch höhere Schwerlöslichkeit und besonders durch größeres Krystallisationsvermögen charakteriseirt, besonders diejenigen der Propylverbindung krystallisieren sehr schön. Sie gibt ein in Nadeln prachtvoll krystallisierendes Chlorhydrat.

Natürliches Emetinjodhydrat.

Das Äthyl-Homologe, dem ich den Namen Emetäthylin gebe, schmilzt unscharf zwischen 68—71°, das Jodhydrat bei 209—210°. Die Propylverbindung — Emetpropylin — schmilzt bei 58—60°. Inwieweit sich diese Produkte von dem Emetin selbst in chemotherapeutischer Hinsicht unterscheiden, soll einer späteren Veröffentlichung vorbehalten bleiben. Hier seien nur die Toxizitäten für Mäuse und die charakteristischen chemischen Daten dieser homologen Verbindungen gegenübergestellt.

Synthetisches Emetinjodhydrat.

	Schmelzpunkt der Base	Schmelzpunkt des Jodhydrats	Toxizität für Mäuse 20 g
Emetin . . .	70—73° (unkorr.)	215—216° (unkorr.)	$^1/_{1500}$ † (subc.)
Emetäthylin .	68—71°	209—210°	$^1/_{1000}$ †
Emetpropylin .	58—60°	202—205°	$^1/_{500}$ †

Man sieht also, wie in dieser homologen Reihe die Schmelzpunkte und die Toxizitäten sinken.

Die noch höheren Homologen eignen sich wenig zu einer näheren Untersuchung, da auch ihre Salze mit Säuren außerordentlich schwer löslich sind und bisher nicht krystallisiert gewonnen werden konnten. Es soll deshalb hier auf diese Verbindungen auch nicht näher eingegangen werden.

Dagegen konnte die Allylverbindung, wenn auch in mäßiger Ausbeute, in reinem Zustande gewonnen werden. Das Chlorhydrat ist in kaltem Wasser nur mäßig leicht löslich und krystallisiert daraus in langen, weißen, filzigen Nadeln, ähnlich wie das oben beschriebene Chlorhydrat der Propylverbindung.

Das Cephaelin-allyläther-Chlorhydrat schmilzt bei 200—203° (exsiccatorgetrocknetes Präparat) bei sehr langsamem Erhitzen. Je nach der Schnelligkeit des Erhitzens schwankt der Schmelzpunkt um eine Kleinigkeit.

Hr. Prof. Ellinger von der hiesigen Universität hatte die große Liebenswürdigkeit, das synthetische Emetin und die homologen Emetine pharmakologisch zu untersuchen. Ich möchte auch an dieser Stelle Hrn. Prof. Ellinger hier meinen verbindlichsten Dank aussprechen. Die pharmakologische Prüfung ergab, daß das natürliche Alkaloid mit dem aus Cephaelin bereiteten in jeder Hinsicht identisch ist. Die homologen Emetine zeigen die typischen Emetin-Wirkungen, meist in abgeschwächtem Grade. So wirkt das Emetäthylin gegenüber dem Emetin nach Versuchen am Hunde bedeutend weniger brechwirkend, beim Emetpropylin ist die Brechwirkung in den höchsten Dosen überhaupt nur noch andeutungsweise vorhanden.

Auch die Blutdrucksenkung, die Emetin verursacht, ist bei den homologen Verbindungen stufenweise abgeschwächt. Ebenso die Fähigkeit, Darmblutungen zu erzeugen. Immer ist Emetin das am stärksten, Emetpropylin das am schwächsten wirksame Alkaloid.

Endlich sei noch hervorgehoben, daß nach Untersuchungen von Hrn. Prof. Ellinger bei Fröschen der Unterschied der Toxizität der drei Homoemetine weniger zum Ausdruck kommt. Nach, allerdings nicht sehr eng abgestimmten Toxizitätsversuchen, sind Emetin, Emetäthylin und Emetpropylin für Frösche annähernd gleich giftig.

Ich möchte darauf hinweisen, daß die Verhältnisse in der homologen Emetinreihe wesentlich anders liegen, als bei den homologen Chinin- und Hydrochininderivaten, wo bekanntlich die Giftigkeit mit der homologen Reihe steigt. Man sieht auch hier wieder, wie gesetzlos die biologischen Eigenschaften von der Konstitution der Verbindungen

abhängen. Bei einem scheinbar ganz analogen Eingriff wird die umgekehrte Wirkung erzielt. Es sei in diesem Zusammenhange erwähnt, daß bei Arsenverbindungen die Äthylhomologen manchmal ebenfalls ungiftiger sind, als die Methylverbindungen, doch kommt auch das Umgekehrte vor.

Über den Charakter der im Emetin und damit auch im Cephaelin enthaltenen Stickstoffatome ist nach den Arbeiten von Keller, Hesse, Carr und Pyman darin Einigung erzielt, daß das eine Stickstoffatom tertiär, das andere sekundär gebunden ist. Ich kann dies bestätigen. Das Acetyl-emetin, das ich zur Kontrolle der Emetinformel darstellte, stimmte in seinen Eigenschaften mit derselben Verbindung von Hesse überein.

Um über die Bindung der Stickstoffatome Näheres zu erfahren, habe ich das Emetin der erschöpfenden Methylierung und hierauf dem Hofmannschen Abbau unterworfen. Das vollständig methylierte Emetin haben auch Hesse, sowie Carr und Pyman in Händen gehabt. Hesse formulierte es aber merkwürdigerweise als Dimethylemetinjodid, $C_{30}H_{40}N_2O_5(CH_3J)_2$, was bei dem sekundär-tertiären Charakter des Emetins nicht möglich sein kann. Carr und Pyman haben für die nach Hesses Vorschrift gewonnene Substanz die Zusammensetzung $C_{32}H_{48}O_4N_2J_2$ ermittelt. Dieses biquaternäre Salz krystallisiert außerordentlich schön in derben, bis zu 1 cm langen Prismen und Büscheln und kann deshalb mit Leichtigkeit in absoluter Reinheit gewonnen werden. Da es sich auch bei 100—105° trocknen läßt, so ist es ein zur Kontrolle der Emetinformel vorzüglich geeignetes Derivat. Die auf die biquaternäre Verbindung $C_{29}H_{39}N_2O_4(CH_3)(CH_3J)_2$ stimmenden Analysendaten bestätigen aufs neue die Emetinformel $C_{29}H_{40}N_2O_4$.

Durch Silberoxyd wird das biquaternäre Ammoniumsalz des Emetins in die entsprechende Base übergeführt, die beim Abdampfen der alkoholischen Lösung als nicht krystallisierende, zähe, harzige Masse zurückbleibt. Bei der Destillation im Hochvakuum geht unter 3 mm Druck bei der Temperatur von 283—284° eine helle, kaum gelblich gefärbte Flüssigkeit über, die bald zu einer kolophoniumartigen Masse erstarrt. Sie konnte bisher nicht krystallisiert gewonnen werden, ist aber nach der Analyse des salzsauren Salzes doch vollkommen rein und einheitlich. In normaler Reaktion ist sie aus der vollständig methylierten biquaternären Base unter Abspaltung von 2 Molekülen Wasser entstanden. Demnach besitzt sie die Formel $C_{29}H_{37}O_4 \lessgtr \begin{matrix} N(CH_3)_2 \\ N.CH_3 \end{matrix}$.

Stickstoff wurde nicht abgespalten, woraus hervorgeht, daß beide

Stickstoffatome des Emetins als Ringstickstoffe im Emetinmolekül vorhanden sind.

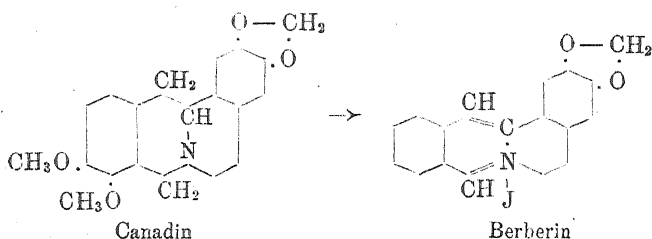
Die Verbindung $C_{29}H_{37}O_4 {<}^{N(CH_3)_2}_{N.CH_3}$ wurde nun ebenfalls der erschöpfenden Methylierung nach Schotten-Baumann unterworfen. Diese Untersuchungen wurden dadurch sehr erschwert, daß die resultierenden Verbindungen nicht zur Krystallisation zu bringen waren. Immerhin wurde der Zweck, die Bindungsverhältnisse der beiden Stickstoffatome weiter aufzuklären, erreicht. Die durch vollständige Methylierung gewonnene neue Base, $C_{29}H_{37}O_4 {<}^{N(CH_3)_3.OH}_{N(CH_3)_2.OH}$, lieferte bei der Vakuumdestillation ein Öl, das sich in Salzsäure unter Salzbildung leicht löste. Die Analyse des Chlorhydrates wies auf die Zusammensetzung $C_{29}H_{35}O_4N(CH_3)_2$. Wenn auch diese Formel infolge des Umstandes, daß die Verbindung nicht krystallisiert und eine andere Reinigung nicht möglich war, bezüglich ihrer Details unter gewissem Vorbehalt gegeben wird, so steht doch die Tatsache unumstößlich fest, daß der neue Körper nur noch ein Stickstoffatom enthält, daß also das andere Stickstoffatom abgespalten wurde. Damit steht auch der bei der Destillation auftretende Geruch nach Trimethylamin in Einklang.

Aus den beim Hofmannschen Abbau gewonnenen Resultaten ergibt sich daher, daß von den beiden Stickstoffatomen des Emetins das eine einem einfachen Ring, das andere dagegen zwei Ringsystemen zugleich angehört.

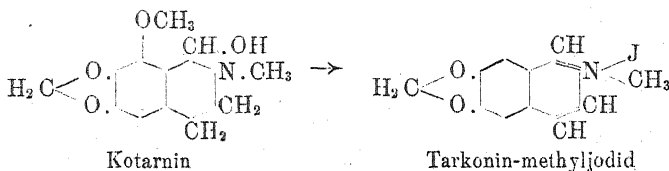
Eine andere interessante Verbindung konnte aus dem Emetin gewonnen werden, als dieses der Oxydation mittels einer alkoholischen Jodlösung unterworfen wurde. Hierbei entstand ein intensiv goldgelb gefärbter, in hübschen Nadeln krystallisierender Körper, dessen Analyse auf die Formel $C_{29}H_{32}N_2O_4J$ stimmte, wobei wieder wie beim Emetin selbst bezüglich des Wasserstoffgehaltes ein gewisser Vorbehalt zu machen ist, indem zwischen einem Mehr oder Weniger von 1—2 Atomen Wasserstoff durch die Analyse allein kaum mit Sicherheit entschieden werden kann.

Die Fähigkeit des ungefärbten Emetins, bei der Behandlung mittels Jods in ein gelb gefärbtes Oxydationsprodukt überzugehen, erinnert natürlich sogleich an das analoge Verhalten anderer Alkaloide, nämlich an die Paare Canadin-Berberin, Corydalin-Dehydro-corydalin, Coralydin-Dehydro-coralydin usw. Bekanntlich besteht die hierbei sich abspielende Reaktion in einer Oxydation des hydrierten Isochinolinringes:

O — CH_2 · O · CH_2 · CH · N · CH_3O. · CH_3O · CH_2 → O — CH_2 · O · CH · C · N · CH · J

Canadin — Berberin

Auch das Kotarnin liefert bekanntlich nach den Untersuchungen von Roser[1]) ein solches gefärbtes Dehydroderivat, das Tarkonin-methyljodid (neben Jodtarkonin-methyljodid):

OCH_3 · CH.OH · $H_2C<^{O.}_{O.}$ · N.CH_3 · CH_2 · CH_2 → $H_2C<^{O.}_{O.}$ · CH · J · N · CH_3 · CH · CH

Kotarnin — Tarkonin-methyljodid

Bei allen diesen bisher bekannt gewordenen Beispielen ist es ausnahmslos ein Isochinolinring, der der Oxydationsreaktion unterliegt, deshalb dürfen wir mit Sicherheit schließen, daß auch das Emetin ein Isochinolin-Abkömmling ist, und da das Dehydroprodukt um 8 Wasserstoffatome ärmer ist als das Emetin, so ist es wahrscheinlich, daß das Emetin nicht nur einen, sondern zwei Isochinolinringe enthält.

Das Dehydroemetinjodid hat keine basischen Eigenschaften mehr. Von Natronlauge wird es nicht verändert, kann sogar daraus umkrystallisiert werden. Es muß als Jodid einer biquaternären »Base« angesprochen werden, was aus seinem Verhalten gegenüber Silberoxyd hervorgeht. Durch dieses Agens wird das Jod entfernt und man erhält beim Eindampfen der Lösung einen amorphen, festen, gelben Firnis, der scharf den Schmp. 110° (unkorr.) zeigt, in Wasser leicht löslich und halogenfrei ist. Merkwürdigerweise reagiert aber die wäßrige Lösung nicht alkalisch, so daß wir für das Dehydroemetin also den Ausdruck einer quaternären »Base« kaum gebrauchen können. Die interessante Verbindung soll weiter untersucht werden.

Mit dem Rubremetin von Carr und Pyman, das einsäurige, durch Natronlauge zersetzbare Salze liefert, scheint mein Dehydroemetin nicht näher verwandt zu sein.

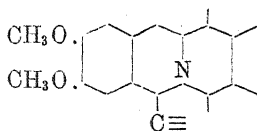
Über das Cephaelin-Glucosid soll später berichtet werden.

Wenn wir uns erinnern, daß ein Stickstoffatom des Emetins zwei Ringen zu gleicher Zeit angehört, und daß Emetin mit Jod ein

---

[1]) A. 245, 316, 321.

gelbes Oxydationsprodukt liefert, so soll zum Schluß wiederholt auf die vollständig analogen Eigenschaften des Canadins, des hydrierten Berberins, hingewiesen werden. Es scheint mir unverkennbar, daß in dem Emetin ein komplizierter gebauter, weitläufiger Verwandter des Berberins vorliegt, in dem sich als das eine Teilstück etwa folgendes Kohlenstoffgerüst finden dürfte:

$CH_3O.$
$CH_3O.$
N
C≡

Damit stehen alle bisherigen Beobachtungen in bestem Einklang.

Experimenteller Teil.

Natürliches Emetin.

Zu den folgenden Analysen wurde teils das reine, krystallisierte Chlorhydrat von Merck, Darmstadt, teils ein nochmals umkrystallisiertes Produkt, und teils ein Präparat verwandt, das aus dem krystallisierten Chlorhydrat in das krystallisierte jodwasserstoffsaure Salz und von diesem wieder in das Chlorhydrat zurückverwandelt worden war.

Das bei 110° getrocknete Präparat ergab die folgenden Analysendaten. Es sei darauf hingewiesen, daß dieses wasserfreie Chlorhydrat hygroskopisch ist und darum vor jeder Analyse neu getrocknet werden muß.

0.1579 g Sbst.: 0.3628 g CO_2, 0.1150 g H_2O. — 0.1578 g Sbst.: 0.3633 g CO_2, 0.1108 g H_2O. — 0.1906 g Sbst.: 0.0980 g AgCl. — 0.1819 g Sbst.: 0.0931 g AgCl. — 0.1354 g Sbst.: 0.0696 g AgCl.

$C_{29}H_{40}N_2O_4, 2HCl$. Ber. C 62.88, H 7.67, Cl 12.82.
Gef. » 62.66, 62.79, » 8.15, 7.86, » 12.72, 12.66, 12.71.

Die Methoxylbestimmung im Emetin-Jodhydrat ergab:

0.1800 g Sbst.: 0.2318 g AgJ.

$C_{29}H_{40}N_2O_4, 2HJ, 4CH_3$. Ber. CH_3 8.15. Gef. CH_3 8.21.

Es geht aus diesen Daten hervor, daß dem Emetin die Formel $C_{29}H_{40}N_2O_4$ zukommt. Wurde dagegen ein bei 100° getrocknetes Präparat des salzsauren Salzes analysiert, so erhielten wir die folgenden Analysenzahlen:

0.1119 g Sbst.: 0.2540 g CO_2, 0.0784 g H_2O. — 0.1144 g Sbst.: 0.2596 g CO_2, 0.0804 g H_2O. — 0.1562 g Sbst.: 0.3537 g CO_2, 0.1088 g H_2O. — 0.1616 g Sbst.: 0.3640 g CO_2, 0.1113 g H_2O. — 32.535 mg Sbst.: 74.1 mg CO_2, 21.7 mg H_2O (Mikroanalyse). — 0.1590 g Sbst.: 0.3584 g CO_2, 0.1129 g H_2O. — 0.1314 g Sbst.: 0.0644 g AgCl. — 0.1656 g Sbst.: 0.0810 g AgCl.

$C_{30}H_{42}N_2O_5, 2HCl$. Ber. C 61.71,
Gef. » 61.90, 61.88, 61.76, 61.43, 62.11, 61.48,
Ber. H 7.60, Cl 12.16.
Gef. » 7.78, 7.80, 7.77, 7.70, 7.41, 7.90, » 12.12, 12.90.

Diese Zahlen stimmen mit den von Hesse gefundenen und auf die Formel $C_{30}H_{42}N_2O_5$ berechneten sehr gut überein. Daß sie dennoch die Emetinformel nicht richtig wiedergeben und die Unstimmigkeit davon herrührt, daß das Präparat noch hartnäckig Wasser zurückhält, wurde bereits im experimentellen Teil erörtert.

Cephaelin.

Zu den Analysen wurde teils das von Merck bezogene chlorwasserstoffsaure Salz und teils ein aus der schön krystallisierten Base selbst hergestelltes Chlorhydrat verwendet.

Analyse des bei 100° zur Gewichtskonstanz getrockneten Chlorhydrates (hygroskopisch!):

0.1660 g Sbst.: 0.3800 g CO_2, 0.1155 g H_2O. — 0.1294 g Sbst.: 0.2956 g CO_2, 0.0860 g H_2O. — 0.1112 g Sbst.: 0.2533 g CO_2, 0.0766 g H_2O. — 0.1101 g Sbst.: 0.2509 g CO_2, 0.0718 g H_2O. — 0.1616 g Sbst.: 0.0866 g AgCl. — 0.1571 g Sbst.: 0.0832 g AgCl.

$C_{28}H_{38}N_2O_4, 2HCl$.
Ber. C 62.30, H 7.47, Cl 13.15.
Gef. » 62.43, 62.30, 62.12, 62.14, » 7.79, 7.4, 7.66, 7.24, » 13.25, 13.09.

Methoxylbestimmung im Cephaelin-Jodhydrat (bei 100° getrocknet).

0.1930 g Sbst.: 0.1832 g AgJ.

$C_{28}H_{38}N_2O_4, 2HJ, 3CH_3$. Ber. CH_3 6.23. Gef. CH_3 6.13.

Von den Eigenschaften des Cephaelins sei noch erwähnt, daß dasselbe, ähnlich wie Emetin, mit Diazosulfanilsäure zu einer braunen, alkalilöslichen Verbindung kuppelt, die bisher nicht näher untersucht wurde.

Emetolin.

3 g Emetin-chlorhydrat werden mit 45 ccm Jodwasserstoffsäure vom spezifischen Gewicht 1.7 und 1 g rotem Phosphor 1—1 1/4 Stunden zum Sieden erhitzt. Hierauf nutscht man über Asbest heiß ab und läßt das klare, farblose Filtrat erkalten. Dabei scheidet sich das Emetolin-jodhydrat als weiße, körnige Masse ab. Diese wird in Wasser gelöst und mit Bicarbonat die weiße, flockige Base ausgefällt. Sie ist noch nicht rein, sondern wechselnd jodhaltig. Zum Zwecke der Reinigung löst man sie, nachdem sie mit Wasser gut ausgewaschen wurde, in wenig heißem, absolutem Alkohol, versetzt mit einer Messerspitze Silberoxyd und kocht die Lösung 3 Minuten lang. Aus der heiß filtrierten Flüssigkeit scheidet sich das Emetolin bei

genügender Konzentration in schwach gelblich gefärbten Flocken aus. Aus heißem Alkohol kann es zur weiteren Reinigung nochmals umgelöst werden. Krystallisiert konnte der Körper bisher nicht gewonnen werden; die Analyse der so gereinigten, bei 100° getrockneten Verbindung stimmte nur annähernd auf die Formel $C_{25}H_{32}N_2O_4$.

Der Schmelzpunkt liegt bei 205°.

Das Emetolin ist unlöslich in Äther, sehr schwer löslich in Wasser, mäßig löslich in Alkohol. Von Säuren, Ätzalkalien, ferner von überschüssiger Soda und überschüssigem Ammoniak wird es leicht in Lösung gebracht. Die Salzsäurelösung gibt auf Zusatz eines Tropfens Eisenchlorid eine tiefe Grünfärbung, die beim Zufügen eines Tropfens Ammoniak nach violett-rot umschlägt (unter gleichzeitiger flockiger Fällung). Ammoniakalische Silbernitratlösung wird schon in der Kälte von Emetolin momentan reduziert. — Die alkalische Emetolinlösung oxydiert sich an der Luft unter Braun- und Schwarzfärbung sehr rasch.

0.1693 g Sbst.: 0.4332 g CO_2, 0.1207 g H_2O.

$C_{25}H_{32}N_2O_4$. Ber. C 70.74, H 7.60.
Gef. » 69.78, » 7.98.

Das Cephaelin gibt bei derselben Behandlung mit Jodwasserstoffsäure eine Verbindung, die in jeder Hinsicht mit dem Emetolin identisch ist.

Überführung von Cephaelin in Emetin.
Synthetisches Emetin.

4.7 g wasserfreies Cephaelin-chlorhydrat werden in etwa 20 ccm Methylalkohol oder absolutem Äthylalkohol gelöst, mit einer Auflösung von 0.87 g Natrium in wenig absolutem Alkohol und mit 1.5 g neutral reagierendem Dimethylsulfat versetzt und im geschlossenen Rohr 6—8 Stunden auf 50—55° erwärmt. Man läßt noch über Nacht stehen, destilliert hierauf die Hauptmenge des Alkohols ab und reibt den Rückstand mit zirka 100—150 ccm kaltem Wasser an, wobei er flockig und fest wird. Zur Trennung von noch unverändertem Cephaelin wird die wäßrige Flüssigkeit mit Natronlauge alkalisch gemacht und dann ausgeäthert. Das unveränderte Cephaelin bleibt dabei in der verdünnten Natronlauge und kann daraus zurückgewonnen werden, während das entstandene Emetin in den Äther geht. Die abgetrennte ätherische Schicht wird nochmals mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt und hierauf der Äther abgedunstet. Den Rückstand nimmt man mit verdünnter Salzsäure auf und fällt mit Ammoniak das rohe, noch unreine Emetin aus.

Für die Reinigung bedient man sich des schön krystallisierenden Jodhydrates. Zu diesem Zweck löst man die unreine Base in wenig absolutem Alkohol auf und fügt tropfenweise konzentrierte Jodwasserstoffsäure zu bis zur kongosauren Reaktion. Nach kurzem Stehen, noch schneller, wenn mit einem Körnchen geimpft wird, krystallisiert das Emetin-jodhydrat in weißen Krystallwarzen aus. Nach 12-stündigem Stehen wird abgenutscht, mit wenig absolutem Alkohol ausgewaschen und hernach nochmals aus Alkohol umkrystallisiert. So gereinigt, sieht das jodwasserstoffsaure Emetin schneeweiß aus und schmilzt bei 215—216°, genau wie das entsprechende Salz des natürlich vorkommenden Alkaloids. Die aus dem Jodhydrat hergestellte Base schmilzt unscharf bei 70—73°.

Außerordentlich viel einfacher und schneller läßt sich das synthetische Emetin gewinnen, indem man an Stelle von Dimethylsulfat nascierendes Diazomethan verwendet. (Mit fertig dargestelltem Diazomethan verläuft die Methylierung bedeutend schlechter.) Bei dieser Darstellungsmethode verfährt man am besten in folgender Weise:

3 g Cephaelin-chlorhydrat werden in 35 ccm Methylalkohol gelöst, die Flüssigkeit in Eiswasser abgekühlt, hierauf 3 ccm Nitrosomethylurethan und dann tropfenweise unter Umschütteln 20 ccm 5-prozentiger methylalkoholischer Kalilauge zugefügt. Nach zweistündigem Stehen in Eiswasser gibt man abermals 3 ccm Nitrosomethylurethan hinzu und wieder 20 ccm der methylalkoholischen Natronlauge. Dieses Gemisch wird bei gewöhnlicher Temperatur bis zum nächsten Morgen stehen gelassen, hierauf der größte Teil des Methylalkohols auf dem Wasserbade abgedunstet, der Rückstand mit kaltem Wasser angerieben und die alkalische Flüssigkeit ausgeäthert. Die weitere Aufarbeitung geschieht genau gleich wie oben beschrieben. Die Reinigung erfolgt ebenfalls am besten über das jodwasserstoffsaure Salz. Die Ausbeute ist sehr gut und das Produkt sehr rein.

Die Analyse des bei 100° zur Gewichtskonstanz getrockneten jodwasserstoffsauren Salzes ergab:

0.0997 g Sbst.: 0.1722 g CO_2, 0.0531 g H_2O.

$C_{29}H_{40}N_2O_4$, 2 HJ. Ber. C 47.3, H 5.8.

Gef. » 47.10, » 5.92.

Emetäthylin.

Äthyläther des Cephaelins.

4.7 g wasserfreies Cephaelin-chlorhydrat werden in zirka 20 ccm absolutem Äthylalkohol gelöst, mit einer Lösung von 0.87 g Natrium in Alkohol und 1.15 g Diäthylsulfat im Rohr 5—6 Stunden auf 58—60° erwärmt. Nachdem man noch über Nacht hat stehen lassen,

wird der Alkohol abdestilliert und der Rückstand mit kaltem Wasser angerieben. Die Aufarbeitung erfolgt genau wie beim synthetischen Emetin. Das Jodhydrat krystallisiert aus Alkohol sehr gut in reinweißen Drusen und schmilzt bei langsamem Erhitzen etwa 2—3° tiefer als das Emetin-jodhydrat, nämlich bei 209—210°. Auch die Emetäthylin-Base, die aus dem Jodhydrat mit Ammoniak freigemacht wird, hat einen Schmelzpunkt, der um eine Kleinigkeit tiefer, als beim Emetin selbst liegt, nämlich unscharf zwischen 68—71° bei langsamem Erhitzen.

0.1002 g Sbst.: 0.1770 g CO_2, 0.0544 g H_2O.

$C_{30}H_{42}N_2O_4$, 2 HJ. Ber. C 47.98, H 5.90.
Gef. » 48.17, » 6.03.

Emetpropylin.

Propyläther des Cephaelins.

5.6 g wasserfreies Cephaelin-chlorhydrat werden in 20 ccm absolutem Alkohol gelöst, mit einer Lösung von 1 g Natrium in Alkohol und 1.71 g Propyljodid versetzt und die Mischung im Rohr zirka 8 Stunden auf 57—60° erwärmt. Nach dem Stehen über Nacht wird die Hauptmenge des Alkohols abdestilliert, der Rückstand mit kaltem Wasser angerieben, bis er flockig geworden, dann nach dem Alkalisieren mit Natronlauge im Scheidetrichter ausgeäthert. In der wäßrig-alkalischen Lösung bleibt das unveränderte Cephaelin zurück, das leicht wiedergewonnen werden kann.

Die ätherische Schicht wird auf dem Wasserbade verdunstet und der Rückstand mit wenigen ccm verdünnter Salzsäure angerieben. Noch ehe er sich darin vollständig aufgelöst hat, beginnt schon die Krystallisation des Chlorhydrates. Nach kurzer Zeit ist ein dicker Brei von Krystallnadeln abgeschieden. Man nutscht ab, wäscht einmal mit Wasser nach und krystallisiert das Emetpropylin-chlorhydrat aus heißem Wasser um. So erhält man es in prachtvollen, weißen, filzigen Nadeln, die in kaltem Wasser schwer, in warmem leicht löslich sind. Bemerkenswert ist das große Krystallisationsvermögen, das also in der homologen Reihe der Emetine bis zum Emetpropylin schnell ansteigt, um nachher rapid wieder zu fallen.

Die aus dem Chlorhydrat durch verdünntes Ammoniak abgeschiedene, im Hochvakuum getrocknete Emetpropylin-Base schmilzt unscharf zwischen 58—60°.

0.1119 g Sbst.: 0.2616 g CO_2, 0.0794 g H_2O.

$C_{31}H_{44}N_2O_4$, 2HCl. Ber. C 63.99, H 7.96.
Gef. » 63.75, » 7.88.

Emetallylin.

Allyläther des Cephaelins.

5.6 g wasserfreies Cephaelin-chlorhydrat in wenig Alkohol gelöst, 1 g Natrium in Alkohol aufgelöst und 1.7 g Allyljodid werden 6 Stunden auf 55—60° im Rohr erwärmt. Hierauf wird der Alkohol abgedunstet, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, alkalisch gemacht und ausgeäthert. Die ätherische Lösung hinterläßt beim Abdunsten einen Rückstand, der in sehr wenig Wasser und einigen Tropfen Salzsäure aufgenommen wird. Beim Stehen und Kühlen dieser Lösung krystallisiert das Chlorhydrat des Emetallylins aus. Aus Wasser umkrystallisiert erhält man schöne, weiße Nadeln, die in heißem Wasser leicht, in kaltem Wasser mäßig löslich sind. Das Jodhydrat konnte bisher nicht krystallisiert gewonnen werden. Die Analyse stimmte auf die berechnete Formel.

[Methyl-emetin]-dijodmethylat.

3 g Emetin-chlorhydrat werden in 75 ccm Wasser gelöst, dazu 3 g Jodmethyl und 6 g wasserfreie Soda gefügt und nach Zusatz von 30 ccm Alkohol die Mischung am Rückflußkühler 3—4 Stunden gekocht. Hierauf wird die Lösung auf dem Wasserbade so lange eingedunstet, bis der Alkohol verflüchtet ist und dann mit Chloroform zweimal extrahiert. Die abgedunsteten Chloroformauszüge hinterlassen eine amorphe, bräunliche Masse. Diese wird mit sehr wenig lauwarmem Alkohol angerieben, wobei hauptsächlich ein amorphes Nebenprodukt in Lösung geht. Der zurückbleibende zähe Rückstand wird aus kochendem Wasser, unter Zusatz von Tierkohle, umkrystallisiert. Beim Erkalten der Lösung krystallisiert das Methylemetin-dijodmethylat in weißen, derben Krystallen aus. Durch nochmalige Krystallisation aus heißem Wasser wird es in vollkommen reinem Zustande erhalten. Das bei 100° getrocknete Produkt erweicht bei 214° und ist bei 222° richtig geschmolzen (unkorr.).

Zu den folgenden Analysen wurde eine bei 110° getrocknete Probe benutzt:

0.1182 g Sbst.: 0.2115 g CO_2, 0.0691 g H_2O. — 0.1776 g Sbst. 0.1060 g AgJ.

$C_{32}H_{48}N_2O_4J_2$. Ber. C 49.33, H 6.21, J 32.63.
Gef. » 48.98, » 6.23, » 32.26, 32.52.

Das Methylemetin-dijodmethylat hat starke Curare-Wirkung. Da zugleich die Wirkung auf das Herz gering ist, so kann es als vollwertiger Ersatz des Curare betrachtet werden, vor dem es die angenehmere Löslichkeit und genauere Dosierbarkeit voraus hat.

Hofmannscher Abbau des [Methyl-emetin]-dijodmethylats.

3 g Methylemetin-dijodmethylat werden mit Silberoxyd in wäßriger Lösung gekocht. Dann wird von dem gebildeten Jodsilber und überschüssigen Silberoxyd abgenutscht und das klare, stark alkalisch reagierende Filtrat im Ölbad erst bei gewöhnlichem Druck und hierauf im Vakuum eingedunstet.

Die zurückbleibende zähe, glasige Masse wird im Hochvakuum bei 3 mm Druck der Destillation unterworfen. Bei 283—284° geht dabei eine wasserhelle, kaum gelblich gefärbte Flüssigkeit über. Wenn das Destillat anfängt, sich bräunlich zu färben, wird die Destillation abgebrochen. Die überdestillierte Base erstarrt beim Erkalten zu einer zähen, glasigen Masse, die bisher nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Sie wurde in absolutem Äther, von dem sie sehr leicht aufgenommen wird, gelöst, und hierauf in die filtrierte Ätherlösung trocknes Salzsäuregas eingeleitet. Dabei fiel das Chlorhydrat aus. Dieses ist sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser. Die Verbindung entfärbt in schwefelsaurer Lösung Kaliumpermanganat momentan, hat also stark ungesättigten Charakter.

Die Analyse des bei 110° getrockneten Chlorhydrates ergab:

0.1013 g Sbst.: 0.2378 g CO_2, 0.0758 g H_2O. — 0.1020 g Sbst.: 4.1 ccm N (21°, 750 mm). — 0.1074 g Sbst.: 0.0506 g AgCl.

$C_{29}H_{37}N_2O_4(CH_3)_2.CH_3, 2HCl$. Ber. C 64.49, H 8.12, N 4.70, Cl 11.92.
Gef. » 64.01, » 8.34, » 4.58, » 11.65.

Aus der Analyse geht hervor, daß bei der ersten Phase des Hofmannschen Abbaues kein Stickstoff abgespalten wurde und demnach im Emetin beide Stickstoffatome in Ringen angeordnet sind.

Nun wurde das nach der obigen Vorschrift gewonnene salzsaure Salz des Anhydro-trimethylemetins, $C_{29}H_{37}N_2O_4(CH_3)_2.CH_3, 2HCl$, mit Soda und Jodmethyl in wäßrig-alkoholischer Lösung gekocht. Auf 1 g Substanz wurden 4 g Soda, 3 g Jodmethyl, 15 ccm Wasser und 10 ccm Alkohol verwandt. Nachdem das Erhitzen 4 Stunden gedauert hatte, wurde die Lösung auf dem Wasserbade so lange eingedunstet, bis der Alkohol sich verflüchtet hatte und dann mit Chloroform erschöpfend extrahiert. Der nach dem Abdunsten der Chloroformlösung zurückbleibende harzige Rückstand wurde in verdünntem Alkohol aufgenommen, die Lösung mit überschüssigem Silberoxyd behandelt und nach der Filtration die stark alkalisch reagierende Flüssigkeit im Ölbad erst bei gewöhnlichem Druck, nachher im Vakuum eingedunstet. Bei der Destillation im Hochvakuum bei 3 mm Druck ging dann ein schwach gelblich gefärbtes Öl über, das beim Erkalten ebenfalls kolophoniumartige Konsistenz annahm. Es wurde in absolutem Äther auf-

genommen, die Lösung filtriert und mit Salzsäuregas das Chlorhydrat ausgefällt.

Das bei 110° getrocknete Chlorhydrat ergab folgende Analysendaten:

0.1716 g Sbst.: 0.4408 g CO_2, 0.1230 g H_2O. — 0.0963 g Sbst.: 2.4 ccm N (19°, 751 mm).

$C_{29}H_{35}O_4N(CH_3)_2, HCl$. Ber. C 70.48, H 8.01, N 2.65.
Gef. » 70.05, » 7.96, » 2.82.

Die Verbindung hat stark ungesättigten Charakter, entfärbt Kaliumpermanganat momentan. Sie ist aus dem Anhydro-trimethylemetin durch Abspaltung von 2 Mol. Wasser und 1 Mol. Trimethylamin entstanden. Ein Stickstoffatom des Moleküls wurde demnach abgespalten, eines blieb erhalten. Daraus ist der Schluß zu ziehen, daß ein Stickstoffatom des Emetins zwei Ringen zu gleicher Zeit, das andere dagegen nur einem Ringsystem angehört.

Dehydro-emetinjodid.

1.2 g Emetin-chlorhydrat wurden in die Base übergeführt, diese in 40 ccm Alkohol gelöst und mit 1.6 g Jod zusammen 2 Stunden im Rohr auf 100° erwärmt. Hierauf wurde der Rohrinhalt in Bicarbonatlösung gegossen, wobei ein goldgelber Niederschlag ausfiel. Dieser wurde abgenutscht, in reinem Wasser suspendiert, fein verteilt und mit einer Lösung von SO_2 in Wasser einige Minuten digeriert, wobei er eine goldgelbe Farbe annahm. Nun wurde er wieder abgenutscht, mit Wasser ausgewaschen und aus sehr verdünnter, heißer Essigsäure umkrystallisiert. Beim Erkalten scheidet sich die neue Verbindung in schönen, goldgelben, zu Drusen verwachsenen Nädelchen aus. Diese sind sehr leicht löslich in Alkohol, Eisessig, sehr schwer löslich in Wasser, auch heißem; unlöslich in Äther. Die Ausbeute ist nicht sehr gut. Durch Alkalien, auch durch Natronlauge, wird die Substanz nicht verändert. Sie kann sogar aus verdünnter Natronlauge umkrystallisiert werden.

Der Schmelzpunkt der reinen, getrockneten Verbindung liegt bei 177—179° (unkorr.)

Durch Behandeln mit Silberoxyd wird das Jod herausgenommen, und man bekommt eine gelbe, neutral reagierende Lösung, aus der sich mit Äther nichts ausschütteln läßt und die beim Eindunsten einen gelben Firnis zurückläßt, der nicht krystallisiert, und getrocknet den Schmelzpunkt von 110° zeigt.

Das bei 100° getrocknete Dehydroemetinjodid ergab folgende Analysenzahlen:

0.1208 g Sbst.: 0.2194 g CO_2, 0.0532 g H_2O. — 0.1210 g Sbst.: 0.2589 g CO_2, 0.0617 g H_2O. — 0.1005 g Sbst : 3.9 ccm N (20°, 746 mm). — 0.1072 g Sbst.: 0.0420 g AgJ.

$C_{29}H_{32}N_2O_4J$. Ber. C 58.08, H 5.39, N 4.66, J 21.19.
Gef. » 58.20, 58.35, » 5.74, 5.71, » 4.35, » 21.16.

---

219. M. Claasz: Über das Indigo-Chromophor.

[Mitteilung aus dem Org.-chem. Laborat. der Kgl. Techn. Hochsch. Danzig.]
(Eingegangen am 29. Juli 1916; vorgetragen vom Verfasser in der Sitzung am 24. Juli.)

Die über den Zusammenhang von Farbe und Konstitution der Farbstoffe der Indigoklasse, vornehmlich des Indigoblaus, des Thioindigorots und der indigoiden Farbstoffe, ausschließlich herrschende Ansicht ist die, daß das farbgebende Prinzip die sogenannte konjugierte Doppelbindung CO.C:C.CO sei. Diese Gruppe betrachtet man als das eigentliche Chromophor, das in Gegenwart der auxochromen Gruppen NH oder S diesen Substanzen Farbstoffcharakter verleihen soll.

Hervorgegangen ist diese Anschauung aus der von O. N. Witt in die Farbstoffchemie eingeführten Lehre von den Chromophoren und Auxochromen und wird, obgleich für die farbstoffgebende Eigenschaft der Atomgruppe CO.C:C.CO ein zweites Beispiel in der Chemie nicht existiert, als einfache Tatsache hingenommen, weil der Wittsche Satz für die Indigoklasse nach der bisher gebräuchlichen Formulierung des Indigos keine andere Deutung zuläßt. In diesem Sinne äußern sich dann auch die verschiedensten Autoren[1]), auch noch in letzter Zeit, gelegentlich ihrer Publikationen auf diesem Gebiet.

Die Wittsche Theorie ist nun aber mit der Zeit ihrer Entwicklung dahin erweitert, daß Verbindungen der aromatischen Reihe nicht allein durch das Vorhandensein chromogener und auxochromer Gruppen im Molekül, sondern durch ihre gegenseitigen Beziehungen zu einander, d. h. durch die dadurch hervorgerufene Atomverschiebung und das Auftreten von Doppelbindungen in Farbstoffe verwandelt werden. Man nimmt heute an, daß diese Beziehungen ausschließlich zu chinoiden Bindungen führen, und daß Farbstoffe ihre Farbe und ihren Charakter lediglich diesen chinoiden Bindungen verdanken. Sie entstehen meistens infolge Umlagerung beweglicher auxochromer Wasser-

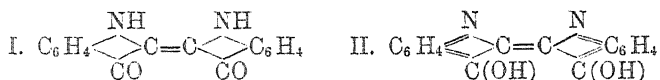
---

[1]) P. Friedländer, M. 29, 359 [1908]; B. 41, 772 [1908]. L. Kalb, B. 42, 3644 [1909]. W. Herzog und Ad. Jolles, B. 48, 1574 [1915].

stoffe durch *ortho*- bezw. *para*-ständige, ungesättigte, chromogene Gruppen, wie z. B. bei den Azofarbstoffen, oder sie werden durch Abspaltung solcher Wasserstoffatome, entweder für sich infolge Oxydation oder mit anderen Gruppen infolge Kondensation bewirkt, wofür die Triphenylmethan- und die Azinfarbstoffe Belege liefern.

Der Nachweis chinoider Bindungen ist für die meisten Farbstoffklassen erbracht; wo solche noch ausstehen, die Möglichkeit chinoider Bindungen aber gegeben ist, wird solche mit gutem Recht angenommen.

Nur in der Indigoklasse besteht anscheinend für die Annahme chinoider Bindungen keine Möglichkeit, denn die für das Indigotin geltende Konstitutionsformel I. schließt eine solche vollkommen aus; die tautomere chinoide Formel II. ist aber nachgewiesenermaßen unrichtig.

$$\text{I. } C_6H_4\begin{matrix}NH\\ \diagup\diagdown \\ CO\end{matrix}C{=}C\begin{matrix}NH\\ \diagup\diagdown \\ CO\end{matrix}C_6H_4 \qquad \text{II. } C_6H_4\begin{matrix}N\\ \diagup\!\!\diagdown \\ C(OH)\end{matrix}C{=}C\begin{matrix}N\\ \diagup\!\!\diagdown \\ C(OH)\end{matrix}C_6H_4$$

Für den Indigo bleibt also immer noch die alte Theorie von dem Chromophor CO.C:C.CO bestehen, die um nichts geändert wird, wenn auch versucht wird, wie es zuweilen in Lehrbüchern[1]) geschieht, diesem Chromophor eine etwas modernere Auffassung zu geben dadurch, daß es als Bestandteil (Bruchstück) eines *p*-Chinons, $O:C\begin{matrix}C:C\\ \diagup\diagdown\end{matrix}C:O$, dessen CO-Gruppen zwei verschiedenen Ringsystemen angehören, angesehen und zum Kennzeichen dieser Funktion »Zweikern-Chinon«[2]) benannt wird.

Wenn nun auch diese neuen Auffassungen zur Lösung der Frage über die tatsächlichen Chromophore des Indigos nichts beitragen, denn die Funktion einer in gewissem Grade offenen Atomgruppierung kann ohne Verkennung des Charakters von Ringsystemen mit einer solchen *para*-chinoider Chinone ohne weiteres nicht verglichen werden, so zeigt diese Interpretation doch deutlich den sie treibenden Gedanken, daß auch im Indigo irgend welche noch unbekannten chinoiden, die tinktorielle Eigenschaft dieses Körpers bedingenden Verhältnisse obwalten müssen, daß ferner für den Farbstoffcharakter eine offene konjugierte Bindung allein nicht ausreiche, und daß daher für die alte Anschauung etwas anderes an die Stelle zu setzen ist, worauf ich allerdings schon vor vier Jahren, meines Wissens damals zuerst, hingewiesen hatte.

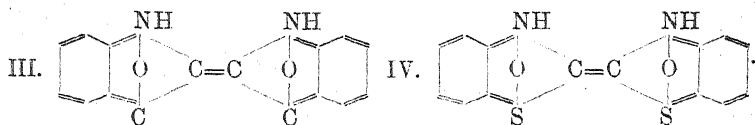
---

[1]) Meyer und Jacobson, Lehrbuch der organischen Chemie, Leipzig 1915. II., III., 1, S. 141, 286, 315.

[2]) H. Decker, A. 362, 320 [1908].

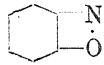
Bei der Darstellung des Thionylindigos[1]) hatte sich nämlich gezeigt, daß dieser Indigo, trotz der Umwandlung der als Chromophor geltenden Gruppe CO.C:C.CO in SO.C:C.SO, dennoch dem Indigotin in Farbe und sonstigen Eigenschaften täuschend ähnlich ist. Ich hatte daraus, da erfahrungsgemäß (l. c.) chromophore Eigenschaften der Thionylgruppe mangeln und von dem als Chromophor geltenden Atomkomplex CO.C:C.CO hier nur die Doppelbindung C:C übrigbleibt, geschlossen, daß auch im Indigotin nicht die konjugierte Bindung CO.C:C.CO das Farbstoffprinzip allein sein könne, sondern daß auch hier, ebenso wie im Thionylindigo, außer der chromogenen Gruppe C:C andere Chromophore im Molekül vorhanden sein müßten. Für den Thionylindigo und davon ableitend auch für das Indigoblau nahm ich an, daß die elektropositive Imidgruppe durch die *ortho*-ständige elektronegative CO- oder SO-Gruppe abgesättigt wird. In beiden Farbstoffen hielt ich innere Salzbildung mit fünfwertigem Stickstoff für möglich, wodurch das Auftreten zweier gleichartiger Chromophore, nämlich die durch das Zusammenwirken der Auxochrome NH mit den ungesättigten Chromogenen CO bezw. SO auftretenden chinoiden Bindungen in den Benzolkernen erklärt werden konnte. Neben diesen Chromophoren kann dann auf die Farbe vertiefend oder modifizierend noch das Chromogen C:C einwirken.

Die Farbstoffe wurden als innere Ammoniumsalze folgender Konstitution (III. und IV.) aufgefaßt:

```
     NH          NH              NH          NH
III.  O    C=C    O         IV.   O    C=C    O   .
     C           C               S           S
```

Intramolekulare Salzbildung zwischen sauren Gruppen und dem Aminstickstoff ist bei aliphatischen Verbindungen eine bekannte, als Betainbildung bezeichnete Erscheinung. Das Betain der Methylamino-essigsäure ist das Sarkosin,

```
          CH3
CH2 — N ≤ H
|     |   H
CO —— O
```

, in dem zwei Wasserstoffatome des Stickstoffs unsubstituiert bleiben. Bei aromatischen Carbonsäuren kommt es seltener zur Betainbildung. Bekannt ist das Methylbetain der Nicotinsäure, das Trigonellin[2]),

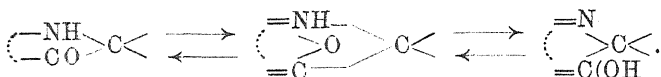
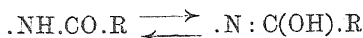
```
 N < CH3
     O
 |   |
  -- CO
```

. Insofern ist aber die Salzbildung beim Indigo von der gewöhnlichen Be-

[1]) M. Claasz, B. **45**, 1015, 1016, 1022 [1912].

[2]) A. Hantzsch, B. **19**, 33 [1886]; E. Jahns, B. **20**, 2843 [1887].

tainbildung verschieden, als hier, statt der stark negativen Carboxyle, die weit schwächeren alkoholischen Hydroxylgruppen in Reaktion treten. Ähnlich wie bei den Säureamiden wird man auch bei Verbindungen des Indigotyps tautomere Form annehmen können. Sind nun aber bei den Säureamiden unter bestimmten Bedingungen beide Formen beständig, so ist bei *ortho*-ständiger Anordnung der Gruppen NH und CO am Kern die *aci*-Form nicht existenzfähig, sie geht entweder in die Betainform oder unter dem Einfluß gewisser im Molekül vorkommender Elemente oder Atomgruppen in die Ketoform über:

$$.NH.CO.R \rightleftarrows .N:C(OH).R$$

$$\left(\begin{matrix}-NH\\-CO\end{matrix}\right)>C< \;\rightleftarrows\; \left(\begin{matrix}=NH-\\>O\\=C-\end{matrix}\right)>C< \;\rightleftarrows\; \left(\begin{matrix}=N\\ \\=C(OH)\end{matrix}\right)>C<.$$

Als Belege für Hydroxylbetainbildung (sogen. Phenolbetaine) mögen das Trimethylammoniumphenol, $C_6H_4\begin{matrix}N\equiv(CH_3)_3\\ -O\end{matrix}$ [1]), und für eine solche in *meta*- oder *para*-Stellung einige Indanonfarbstoffe[2]) dienen.

Wurde die Hypothese von der Betainformel des Indigos auch durch die Entdeckung des Thionylindigos in hohem Grade gestützt, so fehlte es bisher immer noch an experimentellen absoluten Beweisen dafür. Da Leitfähigkeitsmessungen wegen Unlöslichkeit[3]) des Indigos in Wasser und Alkohol ausgeschlossen waren, konnte der Beweis nur

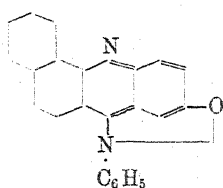
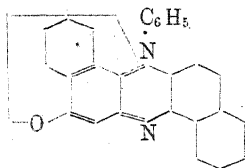
---

[1]) B. **13**, 246 [1880].

[2]) F. Kehrmann und K. L. Stern, B. **41**, 12 [1908]; F. Kehrmann und W. Aebi, B. **32**, 932 [1899]; F. Kehrmann und R. Schwarzenbach, B. **41**, 472 [1908].

N, O, N, C_6H_5

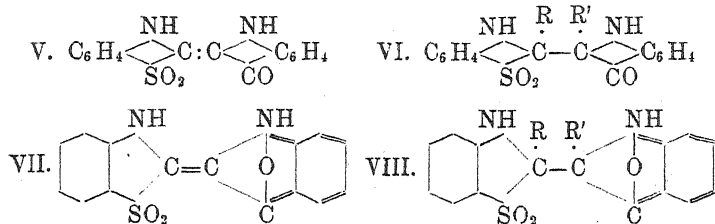
Rosindon (rot)

C_6H_5, N, O, N

Prasindon (grün).

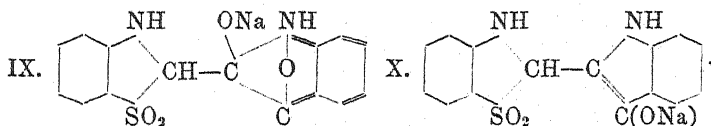
[3]) Es wäre durchaus verfehlt, aus der Unlöslichkeit des Indigos in Wasser einen verneinenden Schluß auf die Ammoniumformel zu ziehen. Dissoziation, wie sie als Ursache wasserlöslicher Ammoniumsalze in Frage kommen könnte, ist hier wegen Sonderheit der Atomverkettungen so gut wie ausgeschlossen, besonders wenn man mit Maillard (C. **1903**, II, 628) eine Verdoppelung der Molekulargröße annimmt. Aus demselben Grunde werden auch die angeführten Indanonfarbstoffe wasserunlöslich sein.

auf chemischem Wege geführt werden. Die Möglichkeit für die Beibringung eines Beweises solcher Art ergab sich aus der Überlegung, in dem Indigo ein Carbonyl durch eine gesättigte Gruppe, etwa durch eine SO_2-Gruppe zu ersetzen. Gelang es, das angebliche Chromophor CO.C:C.CO in die Atomgruppe SO_2.C:C.CO umzuwandeln, so war das Wesen der Konjugation gestört und damit mußte auch die chromophore Eigenschaft verschwinden. Eine solche Verbindung (Formel V) konnte dann wohl noch gefärbt, durfte aber nach der alten Theorie kein Farbstoff mehr sein, wenn man nicht gar die chromophoren Eigenschaften der chromogenen C:C-Bindung allein zugut halten wollte.

V. $C_6H_4<^{NH}_{SO_2}>C:C<^{NH}_{CO}>C_6H_4$ VI. $C_6H_4<^{NH}_{SO_2}>\overset{R}{C}-\overset{R'}{C}<^{NH}_{CO}>C_6H_4$

VII. (Ringformel: NH, SO₂, C=C, NH, O, C) VIII. (Ringformel: NH, SO₂, R, R', C—C, NH, O, C).

Gelang es dann weiter, auch diese Doppelbindungen, etwa durch Anlagerung von Elementen oder Radikalen (Formel VI) aufzuheben, so mußte dann auch die Eigenfarbe verschwinden. War dagegen die neue Theorie richtig, so konnte, falls in dem neuen Indigo das Absättigungsvermögen in einer Molekülhälfte nicht durch irgend welche Einflüsse gestört wird, in beiden Fällen VII. und VIII. Farbstoffe entstehen.

Die dahingehenden Untersuchungen haben nun darüber Gewißheit gebracht. Das Experimentelle ist schon früher[1]) mitgeteilt. Das Indigoid (Formel V) wurde durch Kupplung von Isatinchlorid mit Sulfurylindoxyl[2]) gewonnen. Beim Behandeln mit Alkali entstand das Salz IX.

IX. (Ringformel: NH, SO₂, CH—C, ONa, NH, O, C) X. (Ringformel: NH, SO₂, CH—C, NH, C(ONa)).

Dieses Salz ist ein blauer Farbstoff, in Farbton und in Farbstärke dem Indigo kaum nachstehend, dennoch etwas lebhafter blau. Es enthält weder die konjugierte Atomgruppe CO.C:C.CO, noch das Chromogen C:C. Aber auch jede Tautomerie, die eine chinoide Bin-

---

[1]) M. Claasz, B. 49, 1408 [1916].
[2]) M. Claasz, B. 49, 614 [1916].

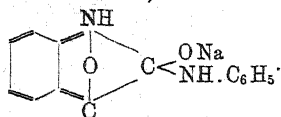
dung in anderm Sinne erklären könnte, ist, wie l. c. nachgewiesen, ausgeschlossen. Demnach hätte die Verbindung farblos sein müssen. Zur Erklärung des Farbstoffcharakters bleibt nur die Annahme einer Brückenbindung in dem vorher entwickelten Sinne übrig, wodurch der Beweis für die Theorie erbracht ist.

Beim Verküpen des Indigos V. mit Hydrosulfit entsteht die Leukoverbindung X., die an der Luft sich zum blauen Farbstoff oxydiert. Das Indigoid V. selbst ist dagegen kein Farbstoff. Es ist eine gelbstichig-rot gefärbte Verbindung, die ihre Eigenfarbe dem Chromogen C:C verdankt. Auch aus ihren physikalischen Eigenschaften — leichte Löslichkeit und niedriger Schmp. 171° — ist zu schließen, daß es kein Ammoniumsalz ist.

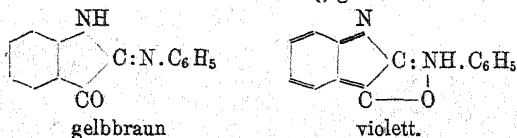
Das Indigoid zeigt also, daß innere Salzbildung zwischen den *ortho*-ständigen NH- und CO-Gruppen nicht immer zu erfolgen braucht. Das ist ganz erklärlich, denn durch den Eintritt gewisser Substituenten oder Gruppen in das Molekül kann auf die an sich schwach, aber entgegengesetzt geladenen Gruppen ein bestimmter Einfluß ausgeübt werden, und zwar können elektronegative Gruppen oder Elemente die Absättigung verhindern, elektropositive eine solche begünstigen. Immerhin scheinen die Verhältnisse am günstigsten zu liegen, wenn solche Einflüsse überhaupt ausschalten, wie es beim Indigo selbst, wo in den Fünferringen außer den cyclisch gebundenen Elementen andere nicht vorhanden sind.

Der Einfluß von Substituenten kann an einer Zahl von Derivaten, die aus dem Dehydroindigo (Formel XI)[1]) durch Anlagerung gewisser Stoffe, wie Essigsäure, Benzoesäure, Methylalkohol und Natriumbisulfit, hervorgegangen sind, wobei der Wasserstoff den Stick-

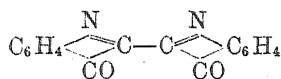
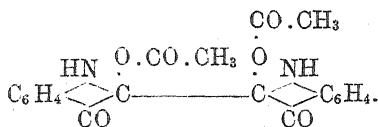
[1]) L. Kalb, B. **42**, 3650, 3653 [1909]. Vergl. auch J. v. Braun und G. Kirschbaum, B. **46**, 3043 [1913] über die Entstehung blauer Salze bei den α-Isatinderivaten. M. E. erfolgt diese durch Anlagerung von NaOH an die Doppelbindungen N:C oder C:C, so z. B.

NH — O — C — $C<^{ONa}_{NH.C_6H_5}$.

Zur Erklärung der Farbverschiedenheit der beiden α-Isatinanilide wird mit Recht der violetten Form die Betainformel gegeben:

NH — $C:N.C_6H_5$ — CO (gelbbraun)

N — $C:NH.C_6H_5$ — C——O (violett.)

Die Farbvertiefung beruht auf der Bildung des chinoiden Benzolkerns.

stoff, der negative Rest den Kohlenstoff aufsucht (wie z. B. im Diacetat Formel XII), nachgewiesen werden.

$$C_6H_4<\overset{N}{\underset{CO}{>}}C-C<\overset{N}{\underset{CO}{>}}C_6H_4 \qquad \text{XI.}$$

$$C_6H_4<\overset{HN}{\underset{CO}{>}}\overset{O.CO.CH_3}{C}-\overset{CO.CH_3}{\overset{O}{C}}<\overset{NH}{\underset{CO}{>}}C_6H_4. \qquad \text{XII.}$$

Alle diese Verbindungen sind schwach gelb gefärbt, ohne jeden Farbstoffcharakter.

Noch treffender zeigen die *N*-substituierten Indigotine den Einfluß von Substituenten. Durch Acetylierung verliert der Indigo seine Farbstoffnatur vollkommen. Das *N*, *N*-Diacetyl-indigotin[1]) ist eine rotgefärbte Verbindung ohne jedes Färbevermögen. Die *N*-methylierten Indigotine[2]), sowohl das Mono- wie das Dimethylindigotin, sind dagegen dem Indigo vollkommen ähnlich; sie bilden dunkelblaue, kupferglänzende Nadeln mit starkem Färbevermögen, was für die Betainform zweifellos spricht. Dazu kommt noch nach A. v. Baeyers[3]) Feststellungen die Tatsache, daß sich der fertige Indigo nicht alkylieren läßt. Er ist nur aus alkyliertem Isatin oder Indoxyl nach den bekannten Methoden zugänglich. Dieses merkwürdige, immerhin auffallende, jedoch noch nicht aufgeklärte Verhalten findet seine Lösung glatt in der Ammoniumformel. Es ist ganz selbstverständlich, daß Ammoniumstickstoff sich nicht alkylieren läßt.

Aus allem kann geschlossen werden, daß auch im Indigoid V. die Brückenbindung durch den Einfluß der sauren SO_2-Gruppe verhindert wird. Das Indigoid ist deshalb auch kein Farbstoff, seine Eigenfarbe gibt ihm das Chromogen $C=C$.

Die angeführten Beweise dürften zum endgültigen Verlassen der alten Theorie von dem Chromophor CO . C : C . CO ausreichen. Auch für die Farbstoffe der Indigoklasse wird der Satz, daß Farbstoffe nur dann entstehen, wenn Auxochrome den Zustand eines Benzolkernes so modifizieren, daß ein Maximum von Doppelbindungen (chinoide Desmotropie) erreicht wird, Geltung haben. Die Chromophore der Indigofarbstoffe sind also ein oder zwei chinoide Benzolringe. Die Farbe dieser Chromophore ist verschieden, (Formel mit *NH*, *O*, *C*: C_6H_4-Ring–*NH*/*O*/*C*-Brücke–*C* =) *ist blau, bei anderen Auxochromen, z. B. Schwefel, ist sie rot), sie wird durch das Chromogen C=C, das je nach*

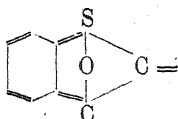
[1]) C. Liebermann und Dickhuth, B. **24**, 4131 [1891].

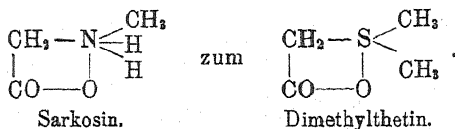
[2]) L. Ettinger und P. Friedländer, B. **45**, 2074 [1912].

[3]) A. v. Baeyer, B. **16**, 2201 [1883].

den im Molekül vorhandenen Elementen, gelbe bis rote Färbungen auslöst, modifiziert.

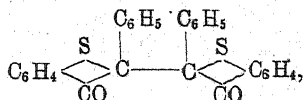
Die Chromophorbildung ist nicht allein auf das Auxochrom NH angewiesen. Auch andere Auxochrome, sofern sie elektropositiv sind, können mit dem Carbonyl Brückenbindung eingehen. Tritt nämlich an Stelle der Imidgruppe Schwefel, so wird dieser durch die Betätigung seiner Verwandtschaft zum Sauerstoff vierwertig, erhält aber durch die dreimalige Bindung an Kohlenstoff, ähnlich wie bei den Sulfinverbindungen, basische Funktion. Das Chromophor

$$C_6H_4 \langle S(-O-)C \rangle C=$$

ist ein dem Ammoniumsalz ähnliches Sulfoniumsalz[1]), es verhält sich zu diesem wie das Thetin zum Betain, wie

$$\underset{\text{Sarkosin.}}{\begin{matrix} CH_2-N\!\!\begin{smallmatrix} CH_3 \\ H \\ H \end{smallmatrix} \\ | \qquad | \\ CO-O \end{matrix}} \quad \text{zum} \quad \underset{\text{Dimethylthetin.}}{\begin{matrix} CH_2-S\!\!\begin{smallmatrix} CH_3 \\ CH_3 \end{smallmatrix} \\ | \qquad | \\ CO-O \end{matrix}}.$$

Nach den Erfahrungen erteilt es rote Farbe.

---

[1]) Daß auch dieses chinoide Chromophor durch gewisse konstitutionelle Einflüsse unter Loslösung der Brückenbindung benzoid werden kann, zeigt das von J. Kalb und J. Bayer (B. 46, 3879 [1913]) dargestellte 2.2'-Diphenyl-thioindigoweiß der Formel:

$$C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} S \\ CO \end{smallmatrix} \rangle \underset{}{\overset{C_6H_5}{C}} - \overset{C_6H_5}{C} \langle \begin{smallmatrix} S \\ CO \end{smallmatrix} \rangle C_6H_4,$$

eine ganz schwach grünstichig gelb gefärbte Substanz, die in niedrigsiedenden Lösungsmitteln sich vollkommen farblos löst, in hochsiedenden, wie Nitrobenzol oder Benzoesäureester, in der Siedehitze tief smaragdgrüne Lösungen gibt. Beim Erkalten verschwindet diese Farbe dann wieder fast vollständig. Von den Autoren wurde diese Erscheinung auf Dissoziationsvorgänge, nämlich auf einen Molekülzerfall in zwei radikalartigen Hälften, zurückgeführt, obgleich man diese Erscheinung auch ebensogut mit der Bildung eines inneren Sulfoniumsalzes bei Energiezufuhr (Temperaturerhöhung) in Zusammenhang bringen kann. Bei gewöhnlicher Temperatur verhindert der Phenylrest die Salzbildung.

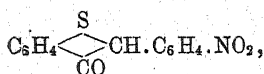
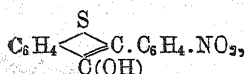
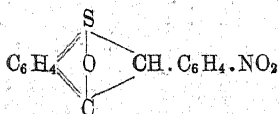
Ähnliche Farbenumschläge beschreibt H. Apitzsch (B. 46, 3091 [1913]) beim α-p-Nitrophenyl-β-oxy-thionaphthen, $C_6H_4 \langle \begin{smallmatrix} S \\ CO \end{smallmatrix} \rangle CH.C_6H_4.NO_2$, das in einer gelben, in einer roten Form und als indigoblaues Natriumsalz vor-

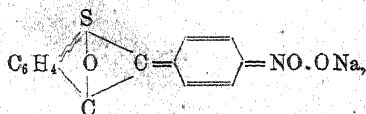
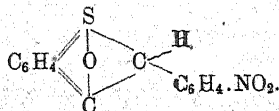
Übernimmt nun aber Sauerstoff die auxochrome Funktion, wie im Oxindigo, so ist, wegen des negativen Charakters des Sauerstoffs, eine Absättigung mit dem Carbonyl vollkommen ausgeschlossen, es tritt keine Brückenbindung ein. Der Oxindigo ist kein Farbstoff, sondern nur eine (citronengelb) gefärbte Verbindung.

Überall da, wo also Brückenbindung aufgehoben oder verhindert wird, entstehen Körper mit einer nur auf dem Chromogen C=C allein beruhenden Eigenfarbe. Solche Substanzen sind, auch selbst wenn sie die konjugierte Doppelbindung CO—C=C—CO besitzen, oder sogenannte »Zweikernchinone« sind, selbst bei Anwesenheit auxochromer Gruppen, dennoch keine Farbstoffe, was sie nach der alten Theorie eo ipso sein müßten. Außer dem Oxindigo[1] (Formel XIII) beweisen das auch der Carbindigo[2] (Formel XIV) und das Pseudoindigotin[3] (Formel XV).

---

kommt. Auch diese Erscheinungen lassen die Bildung chinoider Kerne vermuten. Beim Erhitzen auf 170° für sich geht die gelbe Modifikation in die stabile, ziegelrote über. Beim Erwärmen in Lösungsmitteln in Gegenwart von Wasser tritt Orangefärbung auf. Auf Zusatz von Natronlauge entstehen blaue, kupferglänzende Nadeln eines Alkalisalzes, das in verdünnten Lösungen, gewiß infolge teilweiser oder vollständiger Dissoziation oder Umlagerung, kirschrot wird:

$C_6H_4<^{S}_{CO}>CH.C_6H_4.NO_2$, gelbe Modifikation,

$C_6H_4<^{S}_{C(OH)}>C.C_6H_4.NO_2$, orangefarbige Modifikation,

C_6H_4 (S, O, C Brücke) $CH.C_6H_4.NO_2$ rote, stabile Modifikation,

C_6H_4 (S, O, C Brücke) $C=\langle\ \rangle=NO.ONa$, blaues Alkalisalz,

C_6H_4 (S, O, C Brücke) $C<^{H}_{C_6H_4.NO_2}$. kirschrote, verdünnte Lösung.

[1]) K. Fries und A. Hasselbach, B. **44**, 124 [1911]; R. Störmer und K. Brachmann, B. **44**, 315 [1911].

[2]) S. Gabriel und J. Colman, B. **33**, 996 [1900].

[3]) Wahl und Bagard, Bl. [4] **5**, 1039 [1909]; C. **1909**, I, 1576.

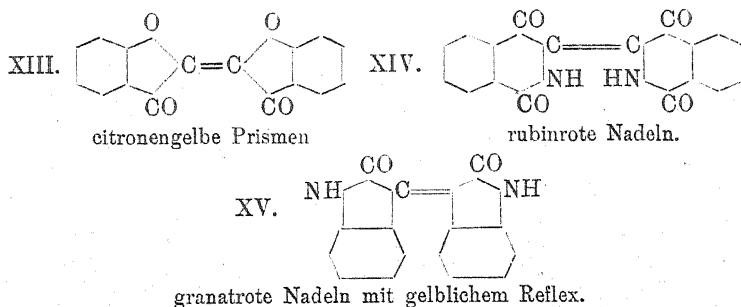
XIII. [Strukturformel: O, O; C=C; CO, CO]

citronengelbe Prismen

XIV. [Strukturformel: CO, CO; C=C; NH, HN; CO, CO]

rubinrote Nadeln.

XV. [Strukturformel: CO, CO; NH, C=C, NH]

granatrote Nadeln mit gelblichem Reflex.

Wie man sieht, versagt die alte Theorie hier vollkommen. Dagegen wird die neue Theorie — wenigstens indirekt — dadurch gestützt, daß das Fehlen des Farbstoffcharakters bei den in Rede stehenden Substanzen unbedingt mit der Unmöglichkeit innerer Salzbildung zusammenhängen muß.

Nichtsdestoweniger werden nun aber alle die Atomgruppe CO—C=C—CO aufweisenden Verbindungen in der Klasse der »indigoiden Farbstoffe« zusammengefaßt, wobei eben diese Gruppe als einziges Klasseneinteilungsprinzip benutzt wird, wobei aber vollständig übersehen wird, daß, wie an obigen Beispielen gezeigt, viele solcher Verbindungen überhaupt jeder färberischen Eigenschaften entbehren. Das zwingt zu einer Nachprüfung, ob nicht auch hier dieselben Verhältnisse vorliegen wie beim Indigo.

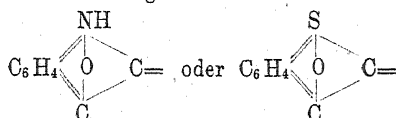
Die Bezeichnung »indigoid« (indigoähnlich) ist von Friedländer[1]) für eine Klasse von Farbstoffen vorgeschlagen, die als typisches Gerüst die Atomgruppierung $\left(\begin{matrix}—X \\ —CO\end{matrix}\right) > C = C < \left(\begin{matrix}Y— \\ CO—\end{matrix}\right)$ (Gruppe a), also zwei mit einander doppelt verknüpfte cyclische Komplexe, in denen x und y nicht nur Stickstoff oder Schwefel, sondern auch Sauerstoff und Kohlenstoff sein sollen, enthalten. Die Wittsche Theorie von der unbedingt nötigen Anteilnahme von Auxochromen an dem Aufbau von Farbstoffen scheint damit, wenn Sauerstoff, der nachgewiesenermaßen in dieser Konstellation zur Farbstoffbildung nicht befähigt ist, und wenn Kohlenstoff, der auxochrome Funktion nie besessen hat, hier auxochrom wirken sollen, zum Teil wenigstens verlassen zu sein. Die Theorie von einem Chromophor CO—C=C—CO hat dagegen eine noch breitere Basis und zwar dadurch erhalten, daß es jetzt sogar, ohne Hilfe anderer Elemente oder Atomgruppen, selbständig Farbstoffeigenschaften entwickeln soll. Zugunsten der Leistungsfähigkeit dieses merkwürdigen Chromophors wird der Begriff »indigoid« dann noch erweitert und auf Verbindungen mit aromatisch-ketten-

---

[1]) P. Friedländer, B. 41, 772 [1908]; B. 42, 1058 [1909].

förmig-aliphatischem Gerüst $\left\langle\begin{matrix}=X \\ -CO\end{matrix}\right\rangle C=C\left\langle\begin{matrix}CO-R \\ CO-R\end{matrix}\right.$ (Gruppe b) ausgedehnt, ja sogar schließlich auf solche rein kettenförmig-bialiphatischer Anordnung $\begin{matrix}R-C \\ R-CO\end{matrix}\rangle C=C\left\langle\begin{matrix}C-R \\ CO-R\end{matrix}\right.$ (Gruppe c) übertragen[1]). Repräsentanten der Gruppe b sind kürzlich von Jolles und Herzog[2]) dargestellt, Vertreter der Gruppe c sind noch nicht bekannt.

Will man hier den Zusammenhang von Konstitution und Farbstoffcharakter feststellen, so wird man die wirklichen Indigoide, d. h. solche, die das chinoide Indogen:

$$C_6H_4\langle O \rangle(NH)(C)C= \quad \text{oder} \quad C_6H_4\langle O \rangle(S)(C)C=$$

enthalten, von den Pseudoindigoiden, die es nicht aufweisen, scheiden müssen. Unter den echten Indigoiden wird man wieder geschlossene (Gruppe a) von offenen (Gruppe b) trennen, je nachdem die andere Molekülhälfte cyclisch oder offen ist, und schließlich die ersten wieder gliedern in solche, bei denen dieser Ring chinoid ist oder nicht. Gerade diese konstitutionelle Verschiedenheit übt erfahrungsgemäß einen ausschlaggebenden Einfluß auf die coloristischen und tinktoriellen Eigenschaften solcher Verbindungen aus. Es ist nicht, wie irrtümlich angenommen wird, die allen sogenannten Indigoiden eigene Gruppe CO—C=C—CO der Farbstoffträger, sondern die tatsächlichen Chromophore sind auch hier chinoide Kerne. Dieses Einteilungsprinzip führt zu folgender Systematik. Damit werden dann auch die Widersprüche, die die Verbindungen XIII, XIV und XV dem früheren System entgegenstellten, beseitigt.

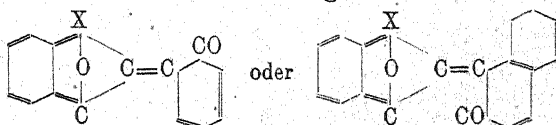
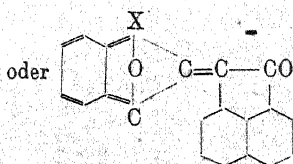
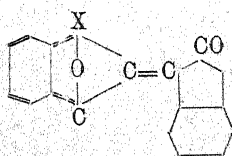
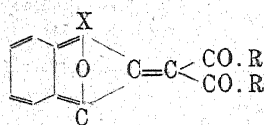
I. Echte Indigoide.

X, O, C, C=C, CO oder X, O, C, C=C, CO

Typus A.

X, O, C, C=C, CO oder X, O, C, C=C—CO

Typus B.

X, O, C, $C=C\left\langle\begin{matrix}CO.R \\ CO.R\end{matrix}\right.$

Typus C.

[1]) P. Friedländer, M. 29, 365 [1908].

[2]) W. Herzog und Ad. Jolles, B. 48, 1574 [1915].

II. Pseudo-Indigoide.

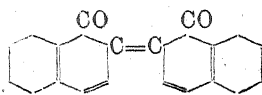
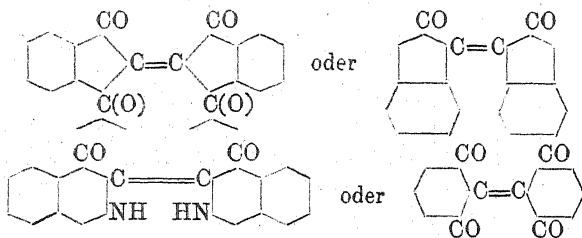
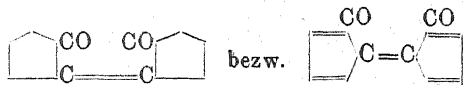
CO CO
C=C

Typus D.

CO CO
C=C
C(O) C(O)
oder
CO CO
C=C

CO CO
C=C
NH HN
oder
CO CO
C=C
CO CO

Typus E.

CO CO
C=C
bezw.
CO CO
C=C

Typus F.

Die echten Indigoide sind sämtlich Farbstoffe. Ihre färberischen Eigenschaften beruhen auf der chinoiden Indogengruppe. Durch Hinzutreten eines zweiten Chromophors, eines chinoiden Benzolkerns, wie im Typus A wird die Farbstoffnatur erheblich verstärkt und der Farbton vertieft. Solche Farbstoffe sind in Farbtiefe auch in ihren physikalischen Eigenschaften dem Indigoblau äußerst ähnlich. Sie entstehen durch Kupplung von Indogenkörpern — Isatin, Oxythionaphthenchinon oder auch Indoxyl — mit Oxybenzolen, Oxynaphthalinen oder Orthochinonen.

Tritt dagegen das Indogen mit heterocyclischen Ketonen, wie Pyrazolonen, Rhodaninsäure, Isochinolin, Barbitursäure und Cumaranon oder mit aromatischen fünfgliedrigen Ringketonen, wie Keto- oder Diketohydrinden oder auch mit Isatin zusammen, so entstehen Farbstoffe mit nur einem Chromophor, dem chinoiden Indogen, vom Typus B. Ihre tinktoriellen Eigenschaften sind bedeutend gemindert[1]), wie es das Indirubin, der älteste Vertreter dieser Klasse, deutlich zeigt. In physikalischer Hinsicht stehen diese Farbstoffe dem Indigo noch recht nahe; es sind hochschmelzende, sublimierbare, schwer lösliche Verbindungen. Indirubin zeigt eine Farberhöhung, eine Verschiebung der Nuance nach Rot.

---

[1]) Friedländer, M. 31, 55—79 [1910], macht allerdings über die Farbkraft der von ihm beschriebenen Indigoide dieses Typs keine Angaben. Ob diese dieselbe Farbstärke aufweisen, als Indigo, ist nicht gesagt, jedoch nicht wahrscheinlich.

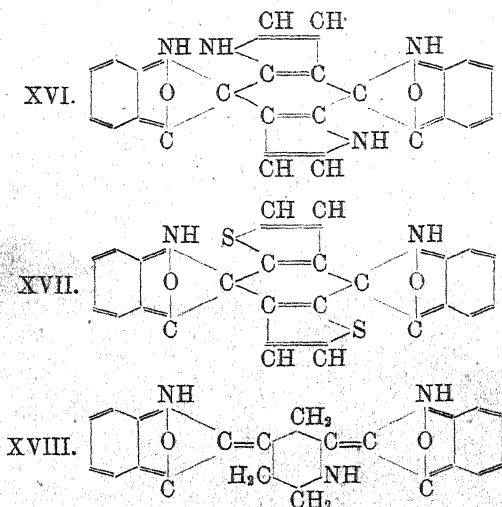
Von dem dritten Typ C sind erst kürzlich einige Vertreter dargestellt[1]). Die Autoren sagen von diesen Verbindungen, daß sie bezüglich ihrer tinktoriellen Eigenschaften ganz bedeutend hinter dem Indigoblau zurückstehen, »sie besitzen eine wesentlich geringere Beziehung sowohl zur animalischen, wie zur vegetabilischen Faser«. Es sind also mehr Körper mit Eigenfarbe als Farbstoffe, nehmen gewissermaßen eine Zwischenstellung zwischen den echten Indigoiden und den Pseudoindigoiden ein. Ihre Farbe ist rot, rötlichgelb, ja bis zu gelb erhöht, sie weisen auch hinsichtlich ihrer sonstigen physikalischen Eigenschaften — ihre Schmelzpunkte liegen weit niedriger — wenig Gemeinsames mit den anderen Indigoiden auf. Man würde sie weit richtiger als Indogenide nach dem Vorbilde von A. v. Baeyer[2]) aufzufassen haben.

Nun rechnet man aber wiederum anderseits Farbstoffe mit chinoiden Indogengruppen deshalb nicht zu den Indigoiden, weil ihnen die Gruppe CO.C:C.CO fehlt, wie z. B. die Liebermannschen[3]) Farbstoffe, das Pyrrolblau (Formel XVI), das Indopheninblau (Formel XVII) und das Isatinpiperidinblau (Formel XVIII).

XVI. [Strukturformel: NH, NH, CH CH, C=C, C, O, C, C=C, NH, CH CH, NH, O, C, C]

XVII. [Strukturformel: NH, S, CH CH, C=C, C, O, C, C=C, S, CH CH, NH, O, C, C]

XVIII. [Strukturformel: NH, C=C, CH_2, C=C, O, H_2C, NH, CH_2, NH, O, C, C]

---

[1]) W. Herzog und Ad. Jolles, B. 48, 1574 [1915].

[2]) A. v. Baeyer, B. 16, 2197—2199 [1883].

$C_6H_4<^{NH}_{CO}>C=C<^{H}_{C_6H_5}$ Indogenid des Benzaldehyds, orangegelbe Nadeln.

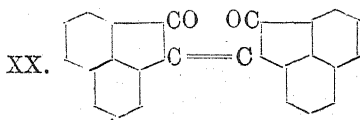
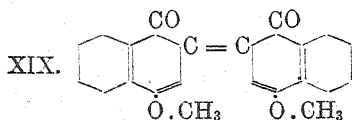
$C_6H_4<^{NH}_{CO}>C=C<^{CH_3}_{COOH}$ Indogenid der Brenztraubensäure, rote Nadeln.

[3]) C. Liebermann und R. Krauß, B. 40, 2492 [1907].

Das ist sachlich unrichtig, denn diese Farbstoffe sind in ihren Eigenschaften dem Indigoblau so ähnlich, daß man in ihnen unbedingt die chromophoren Indogene annehmen muß. Wie wollte man hier bei Abwesenheit der CO.C:C.CO-Gruppe den indigoiden Charakter erklären? Die Farbstoffe sind metallglänzende, unlösliche, sehr hochschmelzende, tief blau färbende Verbindungen. Von allen Indigoiden stehen sie dem Indigo vielleicht am nächsten.

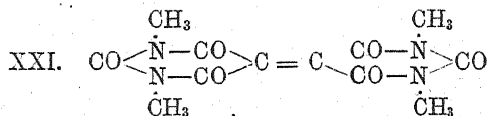
Was die Pseudoindigoide betrifft, so sind sie durch das Fehlen des chinoiden chromophoren Indogens gekennzeichnet. Dieses Chromophor kann aber durch ein anderes, z. B. durch einen chinoiden Benzolkern ersetzt werden, und dann werden den echten Indigoiden gleichwertige Farbstoffe entstehen, wie es z. B. das Dimethoxydinaphthol (Formel XIX) des Typus D ist. Es ist ein verküpbarer, tief

XIX. (CO, $C = C$, CO; $O.CH_3$, $O.CH_3$)

XX. (CO, OC; $C = C$)

blau, indigoähnlich färbender Farbstoff.

Also nicht auf der CO.C:C.CO-Gruppe, sondern auf den beiden doppelt verknüpften chinoiden Kernen beruht hier der Farbstoffcharakter.

Alle anderen Pseudoindigoide, wie sie Typus E zusammenfaßt, entbehren chinoider Chromophore. Nicht ein einziger Farbstoff befindet sich unter den Verbindungen dieser Art. Alle zeigen nur eine mehr oder weniger ausgeprägte Körperfarbe; sie sind meist gelb, orange oder rot gefärbt. Hierzu gehören außer dem schon genannten Oxindigo XIV. und dem Pseudo-indigotin XV. noch das orangefarbige Bi-acenaphthylidenchinon[1]) XX und die fast farblose Tetramethyl-dehydro-hydurilsäure[2]) XXI.

$$\text{XXI.}\quad CO{<}{N(CH_3)-CO \atop N(CH_3)-CO}{>}C = C{<}{CO-N(CH_3) \atop CO-N(CH_3)}{>}CO$$

Wie wenig die Gruppe CO.C:C.CO mit dem Entstehen von Farbstoffen zu tun hat, springt an diesem Beispiel so sehr in die Augen, daß es zum endgültigen Aufgeben des Glaubens an ihre chromophore Eigenschaft kaum anderer Beweise bedürfen würde. Die Körperfarbe aller dieser Verbindungen beruht einzig und allein, wie ja schon öfters betont, auf dem Chromogen $C = C$.

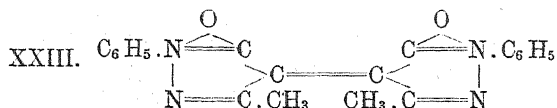
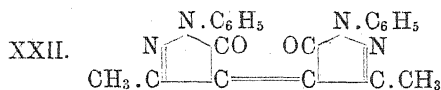
---

[1]) Graebe und Gfeller, A. **276**, 19 [1893].

[2]) H. Biltz, M. Heyn und T. Hamburger, B. **49**, 662 [1916].

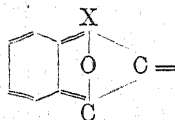
Zu erwähnen wäre schließlich noch eine, ebenfalls zu den indigoiden Farbstoffen gerechnete Verbindung, das Pyrazolonblau, wegen seiner Konstitution isoliert den Typus F vertretend. Zwar zeigt das dunkelblau gefärbte Pyrazolonblau das charakteristische Indigospektrum, es besitzt aber nicht die geringste Affinität zur Faser. Seine Konstitution wird durch Formel XXII wiedergegeben[1]), die zweifellos richtiger durch XXIII zu ersetzen ist.

```
                N.C6H5          N.C6H5
XXII.         N⁄    \CO    OC/    \N
           CH3.C——————C=======C——————C.CH3

                  O                        O
XXIII.  C6H5.N===C                  C===N.C6H5
             |       >C=========C<         |
             N=====C.CH3       CH3.C=====N
```

Aus Leitfähigkeitsmessungen[2]) an Körpern der Antipyrinklasse ist nämlich mit großer Wahrscheinlichkeit zu schließen, daß es sich auch hier, ebenso wie bei anderen Pyrazolonen, um betainähnliche Bindung handelt. In der Regel findet die Brückenbindung nach dem Stickstoff in 2-Stellung statt. Hier ist eine solche unmöglich, die Verknüpfung wird mit dem Stickstoff in 1-Stellung stattfinden. Auf diese Weise entstehen zwei halbchinoide Fünfringe, wie man sie aus dem Fulven[3]) kennt. Die Vertiefung der Farbe hängt dann mit der doppelten Verkettung zweier solcher Chromogene zusammen.

Damit wären die Untersuchungen aller zur Indigoklasse gehörigen Farbstoffe erschöpft. Die Gültigkeit der chinoiden Farbstoffchromophor-Theorie ist auch für die Indigofarbstoffe erwiesen. Widersprüche haben sich nirgends, auch bei den indigoiden Verbindungen nicht, ergeben.

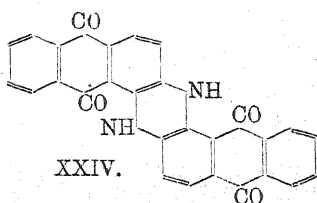
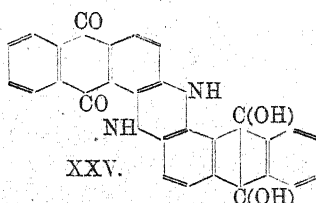
Alle Erscheinungen, alle Erfahrungen und alle Tatsachen stehen in gutem Einklange mit der Betainformel. An Stelle der bisher als Chromophor geltenden Gruppe CO.C:C.CO ist das chinoide Indogen

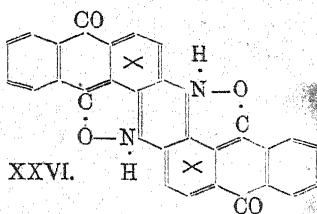
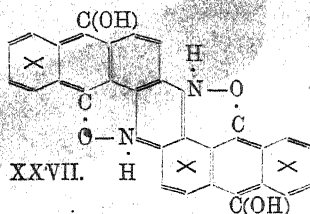
```
          X
   /==\  /|\
  |    | O   C=
   \==/  |/
          C
```

getreten.

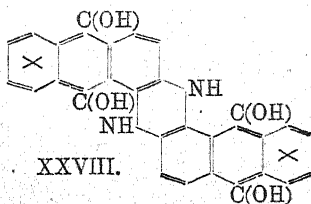
Obgleich in den Rahmen dieser Abhandlung nicht streng hineingehörig, kann dennoch nicht unterlassen werden, auf ähnliche konstitutionelle Verhältnisse bei einer Gruppe von Farbstoffen der

[1]) L. Knorr, A. 238, 171 [1887]; Friedländer, M. 29, 360 [1908].
[2]) A. Michaelis, A. 339, 117 [1905].
[3]) J. Thiele und H. Balhorn, A. 348, 1 [1906].

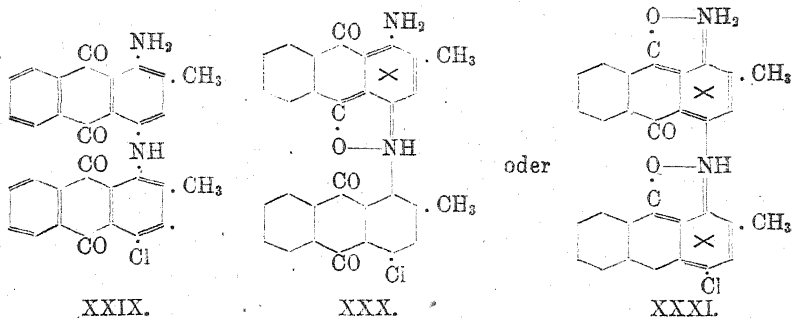
Anthrachinonreihe, bei denen ebenfalls Sauerstoffbrückenbindung mit größter Wahrscheinlichkeit anzunehmen ist, hinzuweisen. Es sind das gewisse Anthrachinonimid-Farbstoffe, deren NH-Gruppen auch in *ortho*- oder in *para*-Stellung zu den Carbonylen stehen, aber im Gegensatz zu den Indigofarbstoffen Glieder kondensierter Sechsringe sind oder nicht Ringsystemen angehören. Diese Anordnung befähigt hier gleichfalls zu innerer Salzbildung und es ist ganz erklärlich, daß solche kondensierten chinoiden Kerne indigoartige Eigenschaften auslösen werden.

Nur einige solcher Farbstoffe mögen davon angeführt werden, z. B. das Indanthren. Die üblichen Formelbilder XXIV und XXV des Indanthrens und seiner blauen Küpe erklären in keiner Weise die indigoartige tiefe Farbe. Verständlich wird sein Farbstoffcharakter erst durch die Betainformeln XXVI, XXVII und XXVIII, nämlich durch das Auftreten der mit × bezeichneten, chinoiden, indogenartigen Kerne.

XXIV. Indanthrenblau — XXV. Indanthrenküpe

(alte Formeln).

XXVI. Indanthrenblau — XXVII. Indanthrenküpe mit 2H

(Betainformeln).

XXVIII. Indanthrenküpe mit 4H

Auch das blaue Dianthrachinonimid (XXIX.) bietet in seiner alten Formel nicht die geringsten Anhaltspunkte für seine tiefe blaue Farbe. Erst in der Betainformel wird sie verständlich:

XXIX. XXX. oder XXXI.

Noch zahlreiche andre Anthrachinonfarbstoffe, besonders von den durch Schaarschmidt neuerdings beschriebenen, ließen sich nach diesem Vorbild als Betaine formulieren, doch mag dafür auf die Originalliteratur[1]) verwiesen werden.

220. Emil Abderhalden und Egon Eichwald: Synthese von optisch-aktivem Diamino-glycerin.

[Aus dem Physiologischen Institut der Universität Halle a. S.]

(Eingegangen am 27. Juli 1916.)

Von den Aminoderivaten des Glycerins sind bisher dargestellt worden: Die beiden Monoaminoglycerine, das α,γ-Diamino-glycerin, sowie das Triamino-glycerin. Bisher nicht dargestellt ist das einzige asymmetrisch gebaute Diamin, das α,β-Diamino-glycerin. In einer früheren Veröffentlichung[1]) haben wir die Synthese des optisch-aktiven α-Aminoglycerins beschrieben. Da uns auch die optische Spaltung des α,β-Diamino-glycerins gelungen ist, so sind hiermit alle nach der Theorie vorauszusehenden Aminoderivate des Glycerins in inaktivem und aktivem Zustande gewonnen. Abgesehen von dem physiologischen Interesse, das das Diamino-glycerin als Körper des 3-Kohlenstoff-Systems bietet, war noch folgender Gesichtspunkt für uns von Bedeutung: Oxydationsversuche

[1]) A. Schaarschmidt, A. **405**, 95 [1914]; **409**, 59 [1915].

[1]) Abderhalden und Eichwald, B. **47**, 2888 [1914].

mit aktivem Dibromhydrin hatten uns die Schwierigkeiten gezeigt, die der Reindarstellung von aktivem Dibrompropionaldehyd gegenüberstehen. Von großem Einfluß ist hierbei die geringe Wasserlöslichkeit der Verbindung. Da eine Oxydation des wasserlöslichen aktiven Monobromhydrins wegen der β-Oxygruppe ebenfalls geringe Aussichten zur Gewinnung von aktivem Aldehyd bietet, so schien es uns am besten, aktive α,β-Substitutionsprodukte des Glycerins darzustellen, und zwar mit Substituenten, die leicht durch Hydroxyl zu ersetzen sind. Als solches kam vor allem das α,β-Diaminoglycerin in Betracht.

Zuerst versuchten wir einen ähnlichen Weg, wie den von Gabriel[1]) zur Gewinnung von α,γ-Diaminoglycerin eingeschlagenen. Gabriel geht aus von α,γ-Dichlorhydrin, das er nach seiner bekannten Methode mit Phthalimidkalium und nachher mit rauchender Salzsäure umsetzt. Statt α,γ-Dichlorhydrin benutzten wir α,β-Dibromhydrin. Es gelingt zwar, in geringen Mengen ein Diaminoglycerin zu erhalten. Abgesehen aber davon, daß die Ausbeuten gering sind, ist es nach den früher bei ähnlichen Umsetzungen des Dibromhydrins von uns gemachten Erfahrungen wahrscheinlich, daß man auf diese Weise nicht die α,β-, sondern die α,γ-Diaminoverbindung erhält, bei der eine optische Spaltung unmöglich ist.

Wir suchten deshalb nach anderen Wegen, von denen sich schließlich folgender als durchführbar erwies. Wir arbeiteten das Verfahren zur Darstellung des bereits von Henry[2]) gewonnenen Dibromallylmethyläthers so aus, daß der Äther in beliebigen Mengen zugänglich ist. Versuche, aktives Dibromhydrin direkt zu methylieren, um so aktiven Dibromallylmethyläther zu erhalten, erwiesen sich zwar als durchführbar; jedoch bietet die Trennung von unverändertem Dibromhydrin Schwierigkeiten. Es ist deshalb vorteilhafter, zunächst größere Mengen von inaktivem Dibromallylmethyläther darzustellen und mit alkoholischem Ammoniak zu amidieren. Hier ist die Bildung eines Glycidringes und dadurch bedingte Wanderung einer Aminogruppe unmöglich, da die α-Oxygruppe geschützt ist. Allerdings sind die Ausbeuten relativ gering, da der größte Teil des Äthers ungesättigte Verbindungen liefert. Da der Äther aber bequem erhältlich ist, so macht es trotzdem keine Mühe, größere Mengen von α,β-Diamino-γ-methoxy-glycerin zu gewinnen. Als Nebenprodukt entstehen bei der Amidierung erheblich höher siedende Amine, die wir bisher nicht weiter getrennt haben. Eine zwischen 147° und 157° bei 15 mm Druck übergehende Fraktion gab Analysenziffern, die auf ein

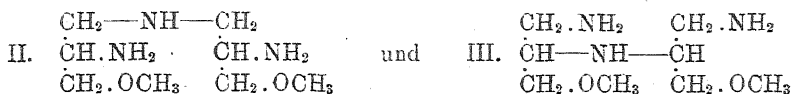
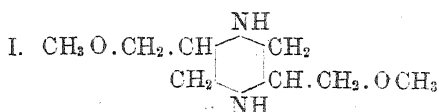
---

[1]) Gabriel, B. 22, 225 [1889]. [2]) B. 5, 455 [1872].

Piperazinderivat (Formel I.), das mit einem Imino-diamin (Formel II. und III.) vermischt ist, hindeuten.

$$\text{I.}\quad CH_3O.CH_2.CH\langle{}^{NH}_{NH}\rangle \quad \begin{array}{l} CH_2 \\ CH.CH_2.OCH_3 \end{array}$$

(I. $CH_3O.CH_2.CH$ — NH — CH_2; CH_2 — NH — $CH.CH_2.OCH_3$, ringförmig geschlossen)

$$\text{II.}\quad \begin{array}{lcl} CH_2 & -NH- & CH_2 \\ \dot{C}H.NH_2 & & \dot{C}H.NH_2 \\ \dot{C}H_2.OCH_3 & & \dot{C}H_2.OCH_3 \end{array} \qquad \text{und} \qquad \text{III.}\quad \begin{array}{lcl} CH_2.NH_2 & & CH_2.NH_2 \\ \dot{C}H & -NH- & \dot{C}H \\ \dot{C}H_2.OCH_3 & & \dot{C}H_2.OCH_3 \end{array}$$

Weder die Halogensalze noch das Platinchloridsalz waren krystallisierbar, so daß wir auf eine Reindarstellung zunächst verzichteten.

Das α,β-Diamino-γ-methoxy-glycerin bildet mit Weinsäure sowohl als saures wie als neutrales Salz einen Sirup, der auch nach wochenlangem Stehen im Exsiccator nicht krystallisiert. Dagegen bildet Bromcamphersulfonsäure damit sehr schöne und ziemlich schwer lösliche Krystalle. Durch 10-maliges Umkrystallisieren erhielten wir ein Salz, das mit gepulvertem Ätzkali im Vakuum destilliert, ein Diaminomethoxyglycerin von der spezifischen Drehung $[\alpha]_D^{18} = +8.19^0$ ergab.

Um die Destillation des aktiven Amins mit Ätzkali zu vermeiden und gleichzeitig die Bromcamphersulfonsäure zum Teil zurückzugewinnen, kann man auch einfach so verfahren, daß man das bromcamphersulfonsaure Diamin aus konzentrierter Bromwasserstoffsäure (spez. Gewicht 1.49) umkrystallisiert. Es scheidet sich beim Erkalten das schwer lösliche bromwasserstoffsaure Salz frei von Bromcamphersulfonsäure aus. Allerdings tritt hierbei häufig eine teilweise Abspaltung der Methoxygruppe ein, die jedoch nicht von Belang ist, falls man Diaminoglycerin darstellen will, da man die Methoxygruppe dann ohnedies durch Erhitzen mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure entfernt.

Aus dem Diaminoglycerin ist auch ohne Schwierigkeiten, ähnlich wie dies Gabriel bei α,γ-Diaminoglycerin ausgeführt hat, durch Erhitzen mit bei 0^0 gesättigter Bromwasserstoffsäure im Rohr das aktive α,β-Diamino-γ-brom-glycerin zu erhalten. Nicht gelungen ist uns jedoch der Versuch, durch Behandeln mit salpetriger Säure aktives Monobromhydrin zu gewinnen, um so eine Konfigurationsbestimmung der neuen Verbindungen durchzuführen. Es scheint uns jedoch nach Vorversuchen möglich, die Konfiguration des Diaminoglycerins durch Behandeln mit Stickoxyd und Brom festzustellen. Wir erhielten dabei aus *l*-Diaminoglycerin einige Tropfen eines in Alkohol rechtsdrehenden

Öles, wobei allerdings zu berücksichtigen bleibt, daß bei dieser Waldenschen Reaktion wahrscheinlich eine Umkehrung der Konfiguration eingetreten ist. Genauere Untersuchungen darüber werden wir noch ausführen.

Der Weg zur Synthese des aktiven Diaminoglycerins ist also kurz folgender:

$$\begin{array}{ccccccc} CH_2 & & CH_2 & & CH_2 & & CH_2.Br \\ \ddot{C}H & \longrightarrow & \ddot{C}H & \longrightarrow & \ddot{C}H & \longrightarrow & CH.Br \\ CH_2.OH & & CH_2.Br & & CH_2.OCH_3 & & CH_2.OCH_3 \\ \text{Allylalkohol} & & \text{Allylbromid} & & \text{Allylmethyläther} & & \text{Dibromallyl-methyläther} \end{array}$$

$$\begin{array}{ccc} & CH_2.NH_2 & & CH_2.NH_2 \\ \longrightarrow & CH.NH_2 & \xrightarrow[\text{gespalten}]{\text{mit Bromcamphersulfonsäure}} & CH.NH_2 \\ & CH_2.OCH_3 & & CH_2.OCH_3 \\ & \alpha,\beta\text{-Diamino-}\gamma\text{-methoxy-glycerin} & & \text{aktives } \alpha,\beta\text{-Diamino-}\gamma\text{-methoxy-glycerin} \\ & & & + \text{ Drehung} \end{array}$$

$$\begin{array}{cccc} & CH_2.NH_2 & & CH_2.NH_2 \\ \xrightarrow[\text{HBr}]{\text{erhitzt mit}} & CH.NH_2 & \longrightarrow & CH.NH_2 \\ & CH_2.OH & & CH_2.Br \\ & \text{aktives } \alpha,\beta \text{ Diamino-glycerin} & & \text{aktives } \alpha,\beta\text{-Diamino-}\gamma\text{-brom-glycerin} \\ & + \text{ Drehung} & & + \text{ Drehung.} \end{array}$$

Experimenteller Teil.

Darstellung von Dibromallyl-methyl-äther.

Das Allylbromid wurde nach der Vorschrift von Jacobs und Merling[1]) durch Einleiten von gasförmigem Bromwasserstoff in Allylalkohol dargestellt. Dann wurden je 100 g metallisches Natrium in 1.5 l Methylalkohol gelöst und aus einem langen Kühler allmählich 500 g Allylbromid zugegeben. Es scheidet sich unter Erwärmen Bromnatrium ab. Man destilliert dann am absteigenden Kühler aus dem Wasserbad, bis die Temperatur der übergehenden Dämpfe 62° hat. Die Vorlage kühlt man mit einer Kältemischung. Diesen Anteil, der die Hauptmenge des Äthers darstellt, bromiert man sofort. Die noch weiterhin, bis 65° übergehenden Dämpfe schüttelt man im Scheidetrichter zur Entfernung des Methylalkohols mit Wasser durch und bromiert sie ebenfalls.

Die Bromierung führt man in der Weise aus, daß man den Äther wiegt, mit dem 3-fachen Volumen Chloroform versetzt und aus einem Kühler ganz allmählich unter guter Eiskühlung die berechnete Menge

[1]) A. 278, 11 [1894].

Brom hinzugibt. Da der Äther leicht flüchtig ist, so bromiere man ihn sofort nach der Darstellung.

Der Dibromallylmethyläther siedet bei 84° und 15 mm. Aus 1 kg Allylalkohol erhält man ca. 1500 g Dibromallylmethyläther.

Brombestimmung nach Carius: 0.2062 g Sbst.: 0.3360 g AgBr.

$C_4H_8OBr_2$. Ber. Br 68.97. Gef. Br 69.35.

Racemisches α,β-Diamino-γ-methoxy-glycerin.

Die Amidierung des Dibromallylmethyläthers gibt schlechte Ausbeuten, da in der Hauptsache sich ungesättigte Verbindungen bilden. Aus 1 kg Äther erhält man 50—60 g Diaminoäther.

Man erhitzt je 200 g des Äthers mit 1½ l alkoholischem Ammoniak, das bei Zimmertemperatur gesättigt wurde, im Autoklaven auf 90—100°. Nach 2 Tagen ist die Umsetzung beendet und beim Einfließenlassen einer Probe in Wasser scheidet sich kein Öl mehr aus. Man vereinigt die alkoholischen Lösungen und setzt für je 1 kg Äther 700 g gepulvertes Ätzkali hinzu. Dann dampft man aus einem Kochsalzbade bis auf ein Volumen von 1½—2 l ein, läßt erkalten und nutscht das ausgeschiedene Bromkalium durch eine mit Asbest gefüllte Nutsche ab. Das Filtrat engt man weiter auf 1 l ein, verfährt wie das erste Mal und dampft das neue Filtrat im Fraktionierkolben ein, bis aus dem Salzbad nichts mehr übergeht. Dann erhitzt man im Vakuum, anfangend bei einer Temperatur von etwa 40° und allmählich ansteigend bis zu einer solchen von 200°. Infolge der pastösen Beschaffenheit des Rückstandes muß man aber sehr lange destillieren, um alles Amin zu erhalten. Die gesamten Überläufe der Vakuumdestillation fraktioniert man jetzt bei Atmosphärendruck. Es geht zunächst bis 110° Alkohol über, der nur sehr wenig Diamin enthält. Dann teilt man in 4 Fraktionen:

I. Fraktion: 110°—165°. Enthält, in viel Alkohol gelöst, ca. 10 g Diamin.

II. Fraktion: 165°—172°. Reines Diamin.

III. Fraktion: 172°—180°. Reines Diamin.

IV. Fraktion: Höher siedende Amine. Im Vakuum destilliert bei 15 mm Druck und 147°—157°.

Die drei ersten Fraktionen enthalten insgesamt 50—60 g Diamin. Das Diamin raucht schwach an der Luft, hat, wenngleich schwach, den typischen Geruch der Amine und zieht begierig Kohlensäure an. Analysiert haben wir das bromwasserstoffsaure Salz. Sein Schmelzpunkt ist 247° (unkorr.). Es wurde dargestellt durch Neutralisieren des Diamins, Abdampfen des Wassers, Fällen mit Alkohol und Ab-

nutschen der Krystalle. Man wäscht einige Male mit Alkohol, sowie zum Schluß mit Äther.

Brombestimmung: 0.1420 g mit 20.70 ccm $^1/_{10}$-$AgNO_3$ versetzt. Zurücktitriert 10.10 ccm $^1/_{10}$-Rhodan. Verbraucht 10.60 ccm $^1/_{10}$-Rhodan.

$C_4H_{14}ON_2Br_2$. Ber. Br 60.15. Gef. Br 59.72.

N-Bestimmung nach Kjeldahl: 0.1475 g verbrannt. Vorgelegt 20 ccm $^1/_{10}$-H_2SO_4. Titriert: 9.20 ccm $^1/_{10}$-NaOH. Verbraucht: 10.80 ccm $^1/_{10}$-H_2SO_4.

Ber. N 10.53. Gef. N 10.35.

C- und H-Bestimmung: 0.1482 g Sbst.: 0.0972 g CO_2, 0.0728 g H_2O.
Ber. C 18.04, H 5.26.
Gef. » 17.89, » 5.50.

d-α, β-Diamino-γ-methoxy-glycerin.

Die erste der obigen Fraktionen titriert man, um ihren Gehalt an Diamin zu kennen, mit Schwefelsäure unter Anwendung von Alizarinsulfonsäure als Indicator. Fraktion II und III kann man als wasserfreies Diamin ansehen.

Zu 19.60 g Diaminoäther setzt man 100 g α-Bromcampher-α-sulfonsäure, gelöst in 100 ccm Alkohol. Es scheidet sich sofort ein dicker Brei aus, den man nach einiger Zeit abnutscht. Man krystallisiert das Salz etwa 10-mal aus dem jedesmal gleichen Gewicht Wasser um. Als 10. Krystallisation erhält man so ca. 24 g Salz, das man gut trocknet. Man bringt es dann in einen Fraktionierkolben, gibt etwas Alkohol hinzu und 10 g gepulvertes Ätzkali. Dann destilliert man im Vakuum, wobei man die Temperatur des Ölbades bis 180° steigen läßt. Das Diamin destilliert langsam über. Seine Drehung in Alkohol ist gering. Man neutralisiert das Destillat mit Bromwasserstoffsäure, dampft ab und fällt mit Alkohol. Das abfiltrierte, mit Alkohol und Äther gewaschene Salz ist bereits analysenrein. Aus dem Filtrat gewinnt man durch Abdampfen und erneutes Fällen mit wenig Alkohol noch einige Decigramme des Salzes. Die Gesamtausbeute beträgt 5.5 g. Der Schmelzpunkt ist 244° (unkorr.).

0.0981 g mit 10.29 ccm $^1/_{10}$-$AgNO_3$ versetzt. Titriert 2.92 ccm $^1/_{10}$-Rhodan. Verbraucht 7.37 ccm $^1/_{10}$-$AgNO_3$.

Ber. Br 60.15. Gef. Br 60.10.

Optische Konstante: 0.1491 g zu 1.6168 g H_2O gelöst. Spez. Gewicht 1.0440. α (1-dm-Rohr): $+ 0.87°$. $[\alpha]_D^{18}$: $+ 9.04°$.

Berechnet man diese Drehung auf den Diaminoäther selbst (zum Vergleich mit dem früher dargestellten Aminoglycerin), so ergibt sich: $[\alpha]_D^{18}$ in bromwasserstoffsaurer Lösung: $+ 23.12°$.

Der freie Diaminoäther gibt in Wasser folgende Drehung:

0.1415 g zu 1.5620 g H_2O gelöst. Spez. Gewicht 1.0110. α (1-dm-Rohr): + 0.75°. $[\alpha]_D^{18}$: + 8.19°.

l-α, β-Diamino-γ-methoxy-glycerin.

Aus den Laugen stellt man sofort das bromwasserstoffsaure Salz des *l*-Diaminoäthers dar, indem man in diese, nachdem man das doppelte Volumen Alkohol zugegeben hat, gasförmigen Bromwasserstoff einleitet. Es fällt nach einiger Zeit das Salz, das nach einmaligem Umkrystallisieren rein ist.

0.0659 g mit 10.29 ccm $^1/_{10}$-$AgNO_3$ versetzt. Titriert 5.33 ccm $^1/_{10}$-Rhodan. Verbraucht: 4.96 ccm $^1/_{10}$-$AgNO_3$.

Ber. Br 60.15. Gef. Br 60.24.

Optische Konstante: 0.1375 g zu 1.6301 g H_2O gelöst. Spez. Gewicht 1.0410. α (1-dm-Rohr): — 0.22°. $[\alpha]_D^{18}$: — 2.51°.

Daraus berechnet für den *l*-Diaminoäther: $[\alpha]_D^{18}$ = — 6.48°.

Zum Vergleich wurde aus denselben Laugen die *l*-Verbindung durch Destillation mit Ätzkali gewonnen. Man erhält ein Salz von $[\alpha]_D^{18}$ = — 2.33°.

0.1803 g zu 1.7048 g H_2O gelöst. Spez. Gew. 1.0532. α (1-dm-Rohr) = — 0.26°.

Durch Zufall erhielten wir einmal ein *l*-Salz von $[\alpha]_D^{18}$ = — 5.82°, entsprechend $[\alpha]_D^{18}$ = — 14.88° des Diaminoäthers:

0.1776 g zu 1.6741 g H_2O. Spez. Gew. 1.0530. α (1-dm-Rohr) = — 0.65°. Schmp. 243° (unkorr.).

inakt.-Diaminoglycerin-dibromhydrat.

28 g *inakt.*-Diaminomethoxyglycerin werden tropfenweise in 300 ccm konzentrierter Bromwasserstoffsäure (spez. Gew. 1.49) unter Kühlung eingetragen. Alsdann erhitzt man 4 Stunden auf einem Babo-Blech am Rückflußkühler. Man dampft dann in einer Porzellanschale auf dem Wasserbad ein und fällt mit Alkohol. Die Krystalle wäscht man auf der Nutsche mit Alkohol und Äther. Eventuell krystallisiert man aus Wasser um unter Anwendung von etwas Tierkohle. Aus dem Filtrat erhält man durch erneutes Eindampfen und Fällen nochmals einige Gramm, jedoch bleibt ein beträchtlicher, braungefärbter Sirup übrig, der nicht weiter krystallisiert. Ausbeute 43 g.

Schmelzpunkt unscharf 198° (unkorr.) unter vorherigem Sintern. Im Exsiccator bräunt sich das Salz allmählich.

C- und H-Bestimmung: 0.2050 g Sbst.: 0.1068 g CO_2, 0.[illegible]00 g H_2O.

$C_3H_{12}ON_2Br_2$. Ber. C 14.29, H 4.76.

Gef. » 14.21, » 4.91.

Br-Bestimmung: 0.1356 g mit 20.57 ccm $^1/_{10}$-$AgNO_3$ versetzt. Titriert: 9.87 ccm $^1/_{10}$-Rhodan. Verbraucht: 10.70 ccm $^1/_{10}$-$AgNO_3$.

Ber. Br 63.49. Gef. Br 63.13.

N-Bestimmung nach Kjeldahl: 0.1123 g Sbst. Zugesetzt: 9.90 ccm $^1/_{10}$-H_2SO_4. Titriert: 1.20 ccm $^1/_{10}$-NaOH. Ber. N 11.11. Gef. N 10.85.

d-Diaminoglycerin-dibromhydrat.

5 g *d*-Diaminoätherdibromhydrat wurden mit 30 ccm Bromwasserstoffsäure versetzt und wie das inaktive Produkt behandelt.

0.1230 g Sbst. mit 20.57 ccm $^1/_{10}$-$AgNO_3$ versetzt. Titriert: 10.87 ccm $^1/_{10}$-Rhodan. Verbraucht: 9.70 ccm $^1/_{10}$-$AgNO_3$.

Ber. Br 63.49. Gef. Br 63.09.

Optische Konstante: 0.2150 g zu 2.2636 g H_2O gelöst. Spez. Gew. 1.0535. α (1-dm-Rohr) = + 0.52°. $[\alpha]_D^{18} = + 5.20°$. Berechnet auf Diaminoglycerin $[\alpha]_D^{18} = + 14.55°$. Schmp. 198° (unkorr.) unter vorherigem Sintern.

l-Diaminoglycerin-dibromhydrat.

Das aus dem *l*-Diaminoätherdibromhydrat ($[\alpha]_D^{18} = - 2.51°$) gewonnene *l*-Diaminoglycerin-dibromhydrat hatte eine spezifische Drehung von:

$[\alpha]_D^{18}$: 0.2124 g zu 1.9506 g H_2O gelöst. Spez. Gew. 1.0624. α (1-dm-Rohr) = — 0.23°. $[\alpha]_D^{18} = - 1.99°$. Auf *l*-Diaminoglycerin berechnet: $[\alpha]_D^{18} = -5.57°$.

inakt.-α, β-Diamino-γ-brom-glycerin-dibromhydrat.

5 g bromwasserstoffsaures *inakt.*-Diaminoglycerin werden mit 30 ccm bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure 4—6 Stunden im Rohr auf 140°—150° erhitzt. Diese Temperatur genügt, um die Bromierung zu vollziehen. Höher zu erhitzen, haben wir, zumal bei den aktiven Verbindungen, vermieden.

Das Salz wurde, wie das bromwasserstoffsaure Diaminoglycerin, isoliert. Es zersetzt sich nach vorherigem Sintern bei 242°.

H_2O-lösliches Br: 0.1448 g mit 9.92 ccm $^1/_{10}$-$AgNO_3$ versetzt. Titriert: 0.68 ccm $^1/_{10}$-Rhodan. Verbraucht: 9.24 ccm $^1/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_3H_{11}N_2Br_3$. Ber. Br 50.79. Gef. Br 51.05.

Gesamt-Br-Bestimmung: 0.1750 g mit alkoholischem Kali verseift. Zugesetzt: 19.84 ccm $^1/_{10}$-$AgNO_3$. Titriert: 3.13 ccm $^1/_{10}$-Rhodan. Verbraucht: 16.71 ccm $^1/_{10}$-$AgNO_3$. Ber. Br 76.20. Gef. Br 76.39.

N-Bestimmung nach Kjeldahl: 0.2427 g. Vorgelegt: 19.80 ccm $^1/_{10}$-H_2SO_4. Titriert: 4.50 ccm $^1/_{10}$-NaOH. Verbraucht: 15.30 ccm $^1/_{10}$-H_2SO_4. Ber. N 8.89. Gef. N 8.83. Ausbeute: 5 g.

d-α, β-Diamino-γ-brom-glycerin-dibromhydrat.

Die *d*-Verbindung wird ebenso wie die *inakt.* Verbindung gewonnen.

H_2O-lösliches Br: 0.1643 g, mit 19.84 ccm $^1/_{10}$-$AgNO_3$ versetzt. Titriert: 9.50 ccm $^1/_{10}$-Rhodan. Verbraucht: 10.34 ccm $^1/_{10}$-$AgNO_3$. Ber. Br 50.79. Gef. Br 50.35. Zersetzungspunkt: 241°.

Optische Konstante: 0.2134 g, zu 2.6300 g H_2O gelöst. Spez. Gew. 1.0517. α (1-dm-Rohr) = + 0.62°. $[\alpha]_D^{18} = + 7.27°$.

Schließlich teilen wir noch die Analysenzahlen des höher siedenden Amins mit. Durch mehrfaches Fraktionieren erhielten wir ein bei 15 mm zwischen 147° und 157° siedendes Öl, das stark basisch, in Wasser, Alkohol und Äther leicht löslich ist. Weder mit Bromwasserstoffsäure, noch mit Platinchlorwasserstoffsäure bildet es ein krystallisierendes Salz.

0.1462 g Sbst.: 0.2836 g CO_2, 0.1388 g H_2O. — 0.1029 g Sbst.: 15.1 ccm N (22°, 756 mm, über 33 % KOH aufgefangen).

Die Werte für das durch Formel I bezeichnete Piperazin sind:

$C_8H_{18}O_2N_2$. Ber. C 55.17, H 10.34, N 16.09.
Gef. » 52.90, » 10.62, » 16.55.

221. B. Knake und H. Salkowski: Über die Anhydride der *m*-Hydro-cumarsäure[1].

[Mitteilung aus dem Chem. Institut der Universität Münster.]

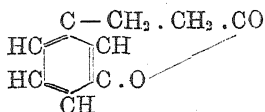
(Eingegangen am 14. August 1916.)

Auf Veranlassung des einen von uns hat im Jahr 1892 Hr. Carl Brebeck die Zersetzung der *m*-Hydrocumarsäure (*m*-Oxy-hydrozimtsäure) durch Hitze untersucht[2]). Das eigentliche Ziel der Arbeit war die Gewinnung des damals noch unbekannten *m*-Äthylphenols, das aus der *m*-Hydrocumarsäure, HO.C_6H_4.CH_2.CH_2.COOH, durch Abspal-

[1]) Auszug aus der Dissertation des Hrn. Bernhard Knake, die schon im Sommer 1914 von der philosophischen Fakultät der hiesigen Universität angenommen, aber wegen Einziehung des Verfassers, der das Rigorosum bereits bestanden hat, zum Kriegsdienst, bisher nicht gedruckt werden konnte.

[2]) Dissert., München 1892.

tung von CO_2 hätte entstehen können. Das Resultat war jedoch ein anderes; es trat bei der trocknen Destillation der Säure Wasserabspaltung ein unter Bildung einer schön krystallisierenden Substanz $C_9H_8O_2$, die Hr. Brebeck und der eine von uns als ein Lacton von der allerdings ungewöhnlichen und damals noch unbekannten Konstitution eines ε-Lactons:

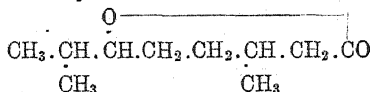
```
        C — CH2 . CH2 . CO
  HC ⁄⁀⁀\ CH          ⁄
  HC \__⁄ C . O ⁄
        CH
```

ansahen [1]).

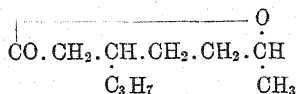
Der eine von uns hat in der Sitzung der Gesellschaft vom 11. April 1892 kurz über diese Arbeit berichtet [2]). Es wurde schon damals in der Diskussion die Ansicht ausgesprochen, daß es sich vielleicht nicht um ein Lacton, sondern um ein Indenderivat handeln könnte, da Ringschließung in der *meta*-Stellung bis dahin nicht beobachtet sei. v. Miller und Rohde [3]) hatten sich dahin ausgesprochen, daß die Zimtsäure (nicht die Hydrozimtsäure) und ihre Derivate am meisten zur Indenbildung befähigt seien. Unter den Säuren, die nicht zur Indenbildung befähigt seien, führen v. Miller und Rohde gerade die *m*-Hydrocumarsäure an.

Trotzdem schien es uns von Interesse, die noch offene Frage, ob das Anhydrid der *m*-Hydrocumarsäure ein Lacton oder ein Indenderivat sei, durch eine neue Untersuchung der Lösung entgegen zu führen. Das Ergebnis dieser Untersuchung ist mit großer Wahrscheinlichkeit, daß es sich in der Tat um ein Indenderivat handelt, da nachgewiesen werden konnte, daß die fragliche, früher als Lacton

---

1) Später sind in der Fettreihe ε-Lactone beobachtet worden, so das Lacton der 2.6-Dimethyloctan-3-olsäure:

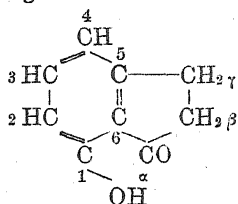
```
         O——————————————————————┐
         .                      |
CH3.CH.CH.CH2.CH2.CH.CH2.CO
     .                .
    CH3              CH3
```

von E. Oehler (B. 29, 27 [1896]), näher untersucht von O. Seuffert (B. 32, 3620 [1899]) und das Lacton der 5-Isopropylheptan-2-olsäure:

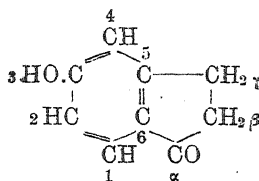
```
┌——————————————————————— O
|                        .
CO.CH2.CH.CH2.CH2.CH
         .             .
        C3H7          CH3
```

von Baeyer und Villiger, B. 32, 3625 [1899].

2) Ein Referat ist in dem Protokoll der Sitzung nicht enthalten, dagegen meine Anwesenheit vermerkt. Salkowski.

3) B. 23, 1887 [1890].

angesprochene Substanz eine Hydroxylgruppe enthält. Für die Indenformel kämen zwei Isomere in Betracht, eine *ortho*- und eine *para*-Verbindung:

```
         4
        CH
      //  \5
  3 HC     C——CH2 γ
    |      ||    |
  2 HC     C    CH2 β
      \\ 6/ \  /
        C    CO
      1/      α
      OH
```

ortho-Verbindung oder
1-Oxy-α-hydrindon

```
            4
           CH
         //  \5
  3 HO.C      C——CH2 γ
     |        ||    |
   2 HC       C    CH2 β
        \\  6/ \  /
          CH    CO
          1      α
```

para-Verbindung oder
3-Oxy-α-hydrindon.

Welche Formel der tatsächlich gebildeten Verbindung zukommt, konnte bisher nicht entschieden werden, auch wurden keine Anzeichen für das Auftreten einer isomeren beobachtet, was vielleicht durch die geringe Menge des Untersuchungsmaterials erklärt wird.

Brebeck gibt an, daß bei vorsichtigem Erhitzen von *m*-Hydrocumarsäure bereits aus je einem Molekül derselben 1 Mol. Wasser abgespalten werde, findet jedoch zur Gewinnung des Anhydrids $C_9H_8O_2$ die trockne Destillation der Säure für erforderlich.

Wir fanden, daß beim Erhitzen von *m*-Hydrocumarsäure[1]) auf 280—285° aus je 2 Mol. der Säure zunächst nur 1 Mol. Wasser (neben Spuren von CO_2) austritt, so daß eine Substanz von der Formel $2\,C_9H_{10}O_3 - H_2O = C_{18}H_{18}O_5$ entsteht, die man wohl als ein Esteranhydrid ansprechen dürfte. Die analytischen Ergebnisse waren:

1. 0.2470 g *m*-Hydrocumarsäure gaben 0.0135 g Wasser = 5.47 % (und 0.0010 g CO_2) ab.

2. 0.3155 g Säure gaben 0.0167 g Wasser = 5.29 % ab.

Das Wasser wurde durch Auffangen in einem Chlorcalciumrohr direkt bestimmt. Aus der obigen Formel berechnet sich ein Wasserverlust von 5.42 %.

Durch Ausziehen des Rückstandes mit Äther wird das Anhydrid als eine zähe hygroskopische Substanz erhalten, die auch bei starker Abkühlung nicht erstarrt. Es ist in kaltem Wasser, Benzol und Ligroin fast unlöslich, leicht löslich in absolutem Alkohol und Äther. Die Elementaranalyse ergab:

0.2355 g Sbst.: 0.5915 g CO_2, 0.1331 g H_2O.

$C_{18}H_{18}O_5$. Ber. C 68.48, H 6.32.
Gef. » 68.76, » 5.77.

Durch bloßes Erhitzen mit Wasser geht das Anhydrid wieder in *m*-Hydrocumarsäure zurück.

[1]) Auf die Darstellung der Säure soll hier nicht näher eingegangen werden.

Destilliert man *m*-Hydrocumarsäure aus einem Fraktionierkölbchen möglichst schnell über, so geht sie zum größten Teil unzersetzt über. Etwa 10—20 % werden in das Esteranhydrid übergeführt, während an Oxyhydrindon nur etwa 3 % erhalten werden. Aber auch bei 15 Minuten langem Erhitzen der Säure auf 280—285° und darauf folgender Destillation werden nur etwa 3 % Oxyhydrindon erhalten. Es standen daher immer nur kleine Mengen desselben zur Verfügung. Seine Trennung von den übrigen Destillationsprodukten beruht auf seiner Flüchtigkeit mit Wasserdampf, die schon Brebeck zu seiner Isolierung und Reindarstellung benutzt hat. Man destilliert so lange mit Wasserdampf, als das Destillat noch die charakteristische violette Färbung mit Eisenchlorid gibt. Aus dem Destillat wird es durch Ausschütteln mit Äther gewonnen.

Die Eigenschaften des Oxy-hydrindons sind im wesentlichen schon von Brebeck angegeben. Es ist sehr krystallisationsfähig, krystallisiert aus Alkohol in schönen monoklinen Krystallen und schmilzt bei 111°. In kaltem Wasser ist es sehr wenig löslich. Die wäßrige Lösung gibt mit Bromwasser einen weißen Niederschlag.

Die Bildung des Oxyhydrindons durch Einwirkung von HBr auf *m*-Hydrocumarsäure haben wir im Gegensatz zu Brebeck nicht beobachten können. Dagegen bilden sich kleine Mengen bei kurzem Erhitzen der Säure mit konzentrierter Schwefelsäure auf 140°. Zsigmondy[1]) konnte es auf diesem Wege nicht erhalten.

Die Phenol-Natur des Oxyhydrindons ergibt sich, abgesehen von der Eisenchloridreaktion, aus folgendem Verhalten:

1. Es löst sich in Alkali und wird aus der Lösung durch Kohlensäure unverändert abgeschieden. Auch durch längeres Kochen mit starker Kalilauge wird es weiter nicht verändert, was gegen die Lactonnatur spricht.

2. Durch Erhitzen mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid wird ein Acetylderivat erhalten, das, aus Äther umkrystallisiert, bei 78° schmilzt und durch Erhitzen mit Natronlauge in seine Komponenten gespalten wird.

3. Nach I. Herzog[2]) setzen sich Phenole mit Diphenylharnstoffchlorid um unter Bildung von gut krystallisierenden Diphenylcarbaminsäureestern. Ebenso verhält sich das Oxyhydrindon; es gibt bei ¾-stündigem Erhitzen mit Diphenylharnstoffchlorid und Pyridin auf 100° den α-Hydrindon-diphenyl-carbaminsäureester, $C_9H_7O.O.CO.N(C_6H_5)_2$. Derselbe krystallisiert aus Alkohol in hellgelben Nadeln vom Schmp. 156°.

---

[1]) Dissert., München 1890. [2]) B. 40, 1831 [1907].

0.1132 g Sbst.: 0.3202 g CO_2, 0.0507 g H_2O.

Ber. C 77.14, H 5.01.
Gef. » 76.93, » 4.91.

4. Vermischt man eine alkoholische Lösung des Oxyhydrindons mit der wäßrigen Lösung der äquivalenten Mengen salzsauren Semicarbazids und Natriumacetats, so scheidet sich das Oxy-α-hydrindon-semicarbazon, $C_9H_8O:N.CO.NH.NH_2$, mikrokrystallinisch aus. Es schmilzt gegen 243° unter Zersetzung.

0.1479 g Sbst. gaben 26.6 ccm Stickstoff bei 24° und 756 mm Druck = 20.56 %. Die Formel erfordert 20.49 %.

---

222. Paul Horrmann: Über die Konstitution der Pikrotinsäure $C_{15}H_{18}O_4$. I. Abbau der Säure $C_{15}H_{18}O_4$ zu dem Aldehyd $C_{12}H_{12}O_3$.

[Mitteilung aus dem Chem. Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 11. August 1916.)

Die Pikrotinsäure $C_{15}H_{18}O_4$ wurde zuerst von Oglialoro und Forte[1]) durch Reduktion des Pikrotins mit rauchender Jodwasserstoffsäure und Phosphor dargestellt. Später fand Angelico, daß auch die α-Pikrotinsäure[2]) $C_{15}H_{20}O_8$ und das Pikrotoxinin[3]) bei der gleichen Behandlung dieselbe Verbindung lieferten, und benutzte dann das Pikrotoxin zu ihrer Gewinnung[4]).

Angelico hat einmal versucht, durch Oxydation mit Permanganat in alkalischer Lösung die Säure $C_{15}H_{18}O_4$ in bekannte Verbindungen überzuführen, und ferner mit Hilfe eines Nitrierungsprodukts $C_{13}H_{15}NO_5$[5]), welches er nach der Reduktion zum Aminoderivat[6]) weiter oxydierte, einen Einblick in ihre Konstitution zu erlangen. Das Endprodukt der letzten Versuche war eine dreibasische Säure der Formel $C_7H_{10}O_6$[7]), während die Oxydation mit Permanganat Veranlassung gab zur Bildung einer Anzahl zweibasischer Säuren, deren Kohlenstoffgehalt von C_{15} auf C_{12} sinkt[8]).

---

[1]) Oglialoro und Forte, G. **21**, II, 235 [1891].
[2]) Angelico, G. **40**, I, 396 [1910].
[3]) Angelico, G. **41**, II, 343 [1911].
[4]) Angelico, G. **41**, II, 343 [1911].
[5]) Angelico, G. **41**, I, 52 [1911].
[6]) Angelico, G. **41**, II, 347 [1911].
[7]) Angelico, G. **41**, II, 348 [1911].
[8]) Angelico, G. **40**, I, 391 [1910]; **41**, II, 337 [1911].

Der Abbau des Ketons $C_{14}H_{16}O_3$ zu dem Dimethyl-dimethylphthalid[1]) veranlaßte Angelico, für das Pikrotoxinin und das Pikrotin Konstitutionsformeln aufzustellen[2]), auf Grund deren sich zwei Möglichkeiten für die Konstitution der Säure $C_{15}H_{18}O_4$ ergeben, wenn man den Erwägungen Angelicos für ihre Bildung aus den Bitterstoffen folgt[3]):

```
                 C.CH3                                    C.CH3
HOOC.CH2.C/\C.CH3                 CH3.CH2.C/\C.CH3
       H3C.C\_/C.CO                     HOOC.C\_/C.CO
             C    |          oder                C    |
I.            \C—O                II.              \C—O
              /  \                                 /  \
          H3C    CH3                           H3C    CH3
```

Vor kurzer Zeit wurde darauf hingewiesen, daß der Verlauf der Oxydation mit Kaliumpermanganat nach Angelico sich nicht mit Hilfe dieser Formeln erklären läßt[4]). Da der Dimethylphthalidrest sehr widerstandsfähig gegen chemische Eingriffe ist, war als Endprodukt des oxydativen Abbaus eine vierbasische Säure $C_{14}H_{10}O_4$ zu erwarten, wenn der Säure $C_{15}H_{18}O_4$ eine der erwähnten Formeln zukommt[5]). Die Tatsache aber, daß nur zweibasische Säuren entstehen, deren Kohlenstoffgehalt schließlich bis auf C_{12} fällt, deutet darauf hin, daß nur zwei Substituenten am Benzolkern haften und einer dieser Reste aus einer Kette von vier Kohlenstoffatomen besteht, während der andere die Methylgruppe ist.

Um diese Frage zur Entscheidung zu bringen, habe ich die Säure einem allmählichen Abbau unterworfen.

Sie wurde in das Chlorid übergeführt, und das Chlor durch die Aminogruppe ersetzt. Das Amid $C_{14}H_{17}O_2.CONH_2$ ließ sich nach dem Hofmannschen Verfahren beim Behandeln mit Natriumhypochlorit zum Amin $C_{14}H_{17}O_2.NH_2$ abbauen. Dieses wurde der erschöpfenden Methylierung unterworfen und ergab dabei das quaternäre Ammoniumjodid $C_{14}H_{17}O_2.N(CH_3)_3J$. Setzt man das letztere mit Silberoxydschlamm um und unterwirft die quaternäre Ammoniumbase der trocknen Destillation, so resultiert zu einem Teil die tertiäre Base $C_{14}H_{17}O_2.N(CH_3)_2$ und ein neutraler Körper, dessen Analyse Werte für die Formel $C_{14}H_{16}O_2$ gibt. Der Siedepunkt dieser Verbindung war kein einheitlicher (172—183°, 13 mm) und deutete darauf hin, daß ein Gemisch vorlag. Es ist mir zwar gelungen, nach längerem Stehen

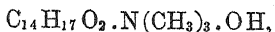
---

[1]) Angelico, G. 42, II, 540 [1912].
[2]) Angelico, G. 42, II, 545 [1912].
[3]) Angelico, G. 41, II, 339 [1911]; 42, II, 544 [1912].
[4]) A. 411, 279 [1916]. [5]) A. 411, 280 [1916].

des Destillats eine geringe Menge eines krystallisierenden Körpers zu erhalten, diese reichte aber nicht aus, eingehende Versuche damit anzustellen. Das Rohprodukt wurde daher der Einwirkung von Ozon unterworfen. Bei der Spaltung des Ozonids zerfiel etwa die Hälfte in die carbonylhaltige Verbindung $C_{12}H_{12}O_3$ und Essigsäure, während der andere Teil in Form eines Körpers vom Schmp. 67° isoliert wurde, welcher bei 182—183° unter 13 mm siedet und dessen Analyse der des Ausgangsmaterials sehr nahe liegt. Es hat den Anschein, als ob die zuletzt erwähnte Verbindung bei der Spaltung der quaternären Ammoniumbase entsteht und bei der Reaktion mit Ozon nicht angegriffen wird. Ich möchte aber diese Frage fürs erste noch offen lassen, da das vorliegende experimentelle Material noch kein Urteil über die Natur der Verbindung zuläßt.

Der Körper $C_{12}H_{12}O_3$ wird durch ammoniakalische Silberlösung zu einer einbasischen Säure der Formel $C_{12}H_{12}O_4$ oxydiert, ist also ein Aldehyd.

Sieht man von dem noch nicht aufgeklärten zweiten, bei der trocknen Destillation der quaternären Ammoniumbase:

$$C_{14}H_{17}O_2.N(CH_3)_3.OH,$$

entstehenden Körper ab, so ergibt sich für den übrigen Teil des neutralen Spaltprodukts $C_{14}H_{16}O_2$ aus der Zerlegung des Ozonids in den Aldehyd $C_{12}H_{12}O_3$ und Essigsäure, wenn man den Rest $C_{11}H_{11}O_2$ als R bezeichnet, die Konstitution $R.CH:CH.CH_3$ und für die Säure $C_{15}H_{18}O_4 = R.C_3H_6.COOH$.

Über die Stellung des Carboxyls an der Gruppe $.C_3H_6.$ läßt sich auf Grund des durchgeführten Abbaus kein sicherer Schluß ziehen, da einerseits der Zerfall der quaternären Ammoniumbase nicht vollkommen aufgeklärt werden konnte, andererseits Verschiebungen der Doppelbindung bei dieser Reaktion vorkommen können. Die Bildung des Aldehyds $C_{12}H_{12}O_3$ bei der Ozonidspaltung der Verbindung $C_{14}H_{16}O_2$ beweist aber, daß der eine Substituent des Benzolkerns aus einer Kette von vier Kohlenstoffatomen besteht. Die Säure $C_{15}H_{18}O_4$ ist danach aufzufassen als eine durch den Rest $C_{11}H_{11}O_2$ substituierte Buttersäure.

Über die Konstitution dieses Restes wird der weitere Abbau des Aldehyds $C_{12}H_{12}O_3$ Aufschluß geben, während die Synthese einiger der fünf möglichen Säuren der Formel $C_{15}H_{18}O_4$ mit Hilfe derselben Verbindung versucht werden soll.

Der Aufbau der Säure $C_{15}H_{18}O_4$ ist für die Chemie des Pikrotoxins insofern wichtig, als sie als Reduktionsprodukt der Reihe von Verbindungen zu betrachten ist, welche ihre Entstehung dem um-

lagernden Einfluß von Mineralsäuren auf die Bitterstoffe verdanken. Über einige dieser Produkte wird in kurzer Zeit berichtet werden.

Bestimmung des aktiven Wasserstoffs in der Säure $C_{15}H_{18}O_4$ [1]).

0.2421 g Sbst. geben 19.5 ccm Methan bei 0° unter 760 mm Druck. Prozentgehalt an aktivem Wasserstoff 0.362. Aktiver Wasserstoff im Molekül. Gef. 0.95.

Die Säure enthält also von ihren 4 Sauerstoffatomen 2 in Form der Carboxyl-, zwei in Form einer Lactongruppe.

Überführung der Säure $C_{15}H_{18}O_4$ in das Säureamid $C_{14}H_{17}O_2.CO.NH_2$.

26 g Pikrotinsäure $C_{15}H_{18}O_4$ werden im Vakuum bei 100° getrocknet und nach dem Erkalten mit 27 g Phosphorpentachlorid gemischt, wobei sich die Masse allmählich verflüssigt. Es wird langsam auf etwa 60—65° erhitzt und etwa 1 Stde. bei dieser Temperatur gehalten, darauf das gebildete Phosphoroxychlorid im Vakuum abdestilliert, der Rückstand in Benzol gelöst, und in die Lösung trocknes Ammoniak bis zur Sättigung eingeleitet, wobei sich das Säureamid abscheidet. Nach einigem Stehen wird abgesaugt, das Amid nach dem Trocknen mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Die Ausbeute beträgt nach einmaliger Krystallisation 22 g = 85 % der Theorie. Das Amid ist sehr leicht löslich in Chloroform,

[1]) Von Tanberg (Am. Soc. **36**, 335 [1914]) ist gegen die Bestimmung des aktiven Wasserstoffs in organischen Körpern nach Th. Zerewitinoff (B. **40**, 2023 [1907]; **41**, 2233 [1908]; **43**, 3590 [1910]; **45**, 2384 [1912]; **47**, 2417 [1914]) der Einwand erhoben worden, daß das für die Reaktion verwandte Pyridin durch Behandeln mit Bariumoxyd nicht von Verbindungen frei gemacht werden kann, welche mit Magnesiumjodmethyl unter Abgabe von gasförmigen Produkten reagieren. Pyridin sollte danach als Lösungsmittel nicht brauchbar sein. Die kürzlich mitgeteilten Ergebnisse (A. **411**, 289 [1916]) über die Bestimmung von aktivem Wasserstoff in Derivaten des Pikrotoxins lagen abgeschlossen vor, als die Arbeit von Tanberg erschien. Da es in der Tat schwierig ist, das Pyridin so zu reinigen, daß es als Lösungsmittel für die fraglichen Versuche benutzt werden kann, habe ich mit einem bestimmten Volumen des mit Bariumoxyd längere Zeit getrockneten und filtrierten Pyridins (Pyridin gereinigt, Kahlbaum) jedesmal eine Kontrollbestimmung ausgeführt. Zur Lösung der Substanzen wurde dann dieselbe Menge Pyridin benutzt und die vom Lösungsmittel abgegebene Gasmenge vom Gesamtvolumen abgezogen. Es werden so einwandfreie Resultate erzielt. Die angegebenen Zahlen (A. 411, 314 [1916]) sind auf diese Weise gefunden worden.

Methylalkohol, Aceton, löslich in Alkohol, Eisessig, wenig löslich in Benzol, Toluol, Essigester und Wasser und krystallisiert aus letzterem in Nadeln vom Schmp. 138°.

0.1333 g Sbst.: 0.3374 g CO_2, 0.0901 g H_2O. — 0.2055 g Sbst.: 9.6 ccm N (18°, 762 mm).

$C_{15}H_{19}O_3N$. Ber. C 68.9, H 7.3, N 5.4.
Gef. » 69.0, » 7.6, » 5.4.

Nitril der Säure $C_{15}H_{18}O_4$, $C_{14}H_{17}O_2.CN$.

Aus den Mutterlaugen der Darstellung des Säureamids kann das Nitril in geringer Menge gewonnen werden. Zu diesem Zweck wird das Benzol verdunstet und der Rückstand im Vakuum destilliert. Bei 200° tritt lebhaftes Aufsieden ein und bei 225—235° unter 13 mm destilliert ein zähes Öl. Die Masse war nach 3 Monaten mit derben Krystallen durchsetzt, welche nach dem Absaugen auf Ton und nach einmaliger Krystallisation aus Alkohol den Schmp. 80° hatte. Es siedet bei 223° unter 12 mm Druck, geht als farblose Flüssigkeit über, die nach kurzer Zeit erstarrt.

0.1581 g Sbst.: 0.4274 g CO_2, 0.1042 g H_2O. — 0.1949 g Sbst.: 9.8 ccm N (18°, 762 mm).

$C_{15}H_{17}O_2N$. Ber. C 74.0, H 7.1, N 5.8.
Gef. » 73.7, » 7.4, » 5.8.

Abbau des Säureamids $C_{14}H_{17}O_2.CO.NH_2$ zu dem Amin $C_{14}H_{17}O_2.NH_2$.

Der Abbau des Säureamids $C_{14}H_{17}O_2.CO.NH_2$ zu dem Amin $C_{14}H_{17}O_2NH_2$ mit unterbromigsaurem Natrium gibt nur geringe Ausbeuten. Es ist zweckmäßig, auch beim Arbeiten mit Natriumhypochlorit die Lösung möglichst konzentriert zu nehmen, da sonst die Ausbeute beeinträchtigt wird. Am besten bewährte sich folgende Arbeitsmethode: Das aus 6.3 g Kaliumpermanganat und 43 ccm roher Salzsäure (D 1.17) entwickelte Chlor wird in 90 ccm Natronlauge (aus 18 ccm NaOH und 80 ccm Wasser) eingeleitet und 26 g Säureamid mit dieser Lauge angerieben. Das Gemisch wird im Wasserbade auf etwa 23° angewärmt, die Temperatur steigt dann von selbst, das Säureamid löst sich zu einer trüben Flüssigkeit. Bei 70° fängt das Amin an sich abzuscheiden. Man erhitzt dann noch kurze Zeit auf 90°, läßt erkalten und äthert aus. In den Äther geht außer dem Amin noch etwas unverändertes Säureamid. Er wird mit Schwefelsäure durchgeschüttelt und hinterläßt beim Verdunsten 4 g Säureamid = 14 % des Ausgangsmaterials. Die schwefelsaure Lösung wird alkalisch gemacht und das Amin in Äther aufgenommen, der Äther

verjagt und im Vakuum destilliert. Sdp. 200.5° unter 10 mm Druck. Es ist eine zähe, farblose Flüssigkeit. Ausbeute 14 g = 60 % der Theorie.

0.1820 g Sbst.: 0.4807 g CO_2, 0.1367 g H_2O. — 0.2132 g Sbst.: 10.8 ccm N (17°, 764 mm).

$C_{14}H_{19}O_2N$. Ber. C 72.1, H 8.2, N 6.0.
Gef. » 72.0, » 8.4, » 5.9.

Hydrochlorid der Base $C_{14}H_{19}O_2N$.

Löst man das Amin in der berechneten Menge $^n/_1$-Salzsäure, so scheidet sich nach einigem Stehen das Hydrochlorid in derben Rhomboedern ab.

0.1482 g Sbst. (lufttrocken): 0.3186 g CO_2, 0.1035 g H_2O, 0.0181 g Cl. — 0.1592 g Sbst. verlieren im Vakuum bei 100° 0.0098 g H_2O.

$C_{14}H_{19}O_2N, HCl + H_2O$. Ber. C 58.4, H 7.7, Cl 12.3, H_2O 6.3.
Gef. » 58.6, » 7.8, » 12.2, » 6.2.

Chloroplatinat der Base $C_{14}H_{19}O_2N$.

0.25 g Hydrochlorid der Base $C_{14}H_{19}O_2N$ werden in 15 ccm Wasser gelöst und in der Siedehitze eine Lösung von 0.25 g Platinchloridchlorwasserstoff in wenig Wasser hinzugegeben. Beim Erhalten scheidet sich das Chloroplatinat in derben Prismen ab. Zersetzungspunkt 229°.

0.2406 g Sbst.: 0.3380 g CO_2, 0.0964 g H_2O, 0.0533 g Pt, 0.0580 g Cl.

$(C_{14}H_{19}O_2N)_2H_2PtCl_6$. Ber. C 38.4, H 4.6, Pt 22.2, Cl 24.3.
Gef. » 38.3, » 4.5, » 22.2, » 24.1.

Pikrat der Base $C_{14}H_{19}O_2N$.

Eine Lösung der Base $C_{14}H_{19}O_2N$ in überschüssiger Salzsäure wird mit einer konzentrierten Lösung von Pikrinsäure in Wasser versetzt. Das Pikrat scheidet sich beim Erkalten in prachtvollen Nadeln krystallwasserhaltig ab. Aus Alkohol krystallisiert es in Prismen vom Schmp. 198°.

0.1345 g Sbst. (lufttrocken): 13.7 ccm N (21°, 759 mm). — 0.2082 g Sbst. verlieren im Vakuum bei 100° 0.0093 g H_2O.

$C_{20}H_{22}O_9N_4 + H_2O$. Ber. N 11.7, H_2O 3.8.
Gef. » 11.6, » 4.5.

0.1819 g Sbst. (im Vak. bei 100° getr.): 0.3441 g CO_2, 0.0786 g H_2O.

$C_{20}H_{22}O_9N_4$. Ber. C 51.9, H 4.8.
Gef. » 51.6, » 4.8.

Quaternäres Ammoniumjodid, $C_{14}H_{17}O_2.N(CH_3)_3J$.

14.4 g krystallisiertes Hydrochlorid der Base $C_{14}H_{17}O_2.NH_2$ werden in der dreifachen Menge Methylalkohol gelöst und zu dieser Lösung 12.5 ccm 4-*n*. methylalkoholische Kalilauge und 7. 2 g Jodmethyl hinzugegeben. Nach 24-stündigem Stehen ist die Lösung neutral. Es werden dann noch einmal 12.5 ccm Kalilauge und 7.2 g Jodmethyl

eingetragen und nach 24 Stunden wiederum dieselbe Menge Kalilauge und Jodmethyl. Nach eintägigem Stehen fügt man 15 g Jodmethyl zu und läßt in die siedende Lösung 35 ccm 4-*n*. Kalilauge eintropfen, erhitzt noch eine Stunde, verdunstet den Methylalkohol und nimmt den Rückstand in der Kälte mit 25 ccm Wasser auf, saugt vom Ungelösten ab und krystallisiert das quaternäre Ammoniumjodid aus der gleichen Gewichtsmenge Wasser um. Es bildet derbe Prismen, welche 1 Mol. Krystallwasser enthalten und an der Luft verwittern. Ausbeute 19.8 g = 94 % der Theorie. Schmp. 149°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol, Aceton, Chloroform, krystallisiert aus Wasser, schwer löslich in Essigester und Benzol.

0.1852 g Sbst.: 0.3296 g CO_2, 0.1140 g H_2O, 0.0555 g J. — 0.3289 g Sbst. verlieren im Vakuum bei 100° 0.0104 g H_2O.

$C_{17}H_{26}O_2NJ + H_2O$. Ber. C 48.4, H 6.7, J 30.1, H_2O 4.3.
Gef. » 48.5, » 6.9, » 30.0, » 3.2.

Perchlorat der quaternären Ammoniumbase, $C_{14}H_{17}O_2.N(CH_3)_3.OH$.

Das Jodid der quaternären Base $C_{14}H_{17}O_2.N(CH_3)_3J$ gibt in wäßriger Lösung mit einer 20-prozentigen Lösung von Überchlorsäure eine Krystallisation von federförmigen Nadeln, welche sich aus Alkohol umkrystallisieren lassen. Schmp. 235°.

0.1959 g Sbst.: 0.3890 g CO_2, 0.1269 g H_2O, 0.0190 g Cl.

$C_{17}H_{26}O_6NCl$. Ber. C 54.3, H 7.0, Cl 9.4.
Gef. » 54.1, » 7.2, » 9.7.

Abbau der quaternären Ammoniumbase, $C_{14}H_{17}O_2.N(CH)_3.OH$.

20 g des quaternären Ammoniumjodids $C_{14}H_{17}O_2.N(CH_3)_3J$ werden in 100 ccm Wasser gelöst, in der Kälte der aus 17 g Silbernitrat bereitete Silberoxyd-Schlamm hinzugefügt und so lange geschüttelt, bis eine abfiltrierte Probe nach dem Ansäuern mit Salpetersäure keine Abscheidung von Jodsilber mehr gibt. Die stark alkalische Lösung ist frei von Silber. Sie wird eingedampft und im Metallbade bis auf 220° Außentemperatur erhitzt. Die Zersetzung tritt bei etwa 190° ein. Die Spaltprodukte werden im Vakuum destilliert und gehen unter 11 mm Druck bei 170—200° über. Das Destillat wird mit Äther aufgenommen und der Lösung die gebildete tertiäre Base durch Ausschütteln mit verdünnter Schwefelsäure entzogen.

Ungesättigte Verbindung $C_{14}H_{16}O_2$.

Der Äther hinterläßt beim Verdunsten die ungesättigte Verbindung $C_{14}H_{16}O_2$. Sie siedet unter 13 mm bei 172—183° und bildet bei ge-

wöhnlicher Temperatur eine dicke, farblose Flüssigkeit, welche beim längeren Stehen derbe Krystalle abscheidet.

0.1505 g Sbst.: 0.4270 g CO_2, 0.1019 g H_2O. — 0.1514 g Sbst.: 0.4214 g CO_2, 0.1039 g H_2O.

$C_{14}H_{16}O_2$. Ber. C 77.7, H 7.5.
Gef. » 77.4, 77.4, » 7.6, 7.7.

Tertiäre Base, $C_{14}H_{17}O_2.N(CH_3)_2$.

Die schwefelsaure Lösung der tertiären Base wird mit Natronlauge alkalisch gemacht, ausgeäthert, der Äther mit geglühter Pottasche getrocknet und nach dem Verdunsten des Äthers der Kolbeninhalt destilliert. Die tertiäre Base ist eine farblose, zähe Flüssigkeit vom Sdp. 196° unter 10 mm Druck.

0.1369 g Sbst.: 0.3673 g CO_2, 0.1078 g H_2O. — 0.1942 g Sbst.: 9.2 ccm N (14°, 758 mm).

$C_{16}H_{23}O_2N$. Ber. C 73.5, H 8.9, N 5.4.
Gef. » 73.2, » 8.8, » 5.5.

Die Ausbeute an tertiärem Amin und an neutralen Produkten schwankte bei mehreren Versuchen. Sie ist im Mittel an tertiärem Amin ca. 30 %, an neutraler Verbindung ca. 62 % der theoretisch zu erwartenden. Da sich das tertiäre Amin leicht mit Hilfe von Jodmethyl in das quaternäre Ammoniumjodid überführen läßt, geht der Abbau fast ohne Substanzverlust vor sich.

Das Hydrochlorid der tertiären Base $C_{16}H_{23}O_2N$ konnte im Gegensatz zum salzsauren Salz des primären Amins nicht krystallisiert erhalten werden.

Chloroplatinat der tertiären Base, $C_{14}H_{17}O_2.N(CH_3)_2$.

Etwa 0.2 g der tertiären Base $C_{16}H_{23}O_2N$ werden in salzsaurer Lösung mit 0.2 g einer Lösung von Platinchloridchlorwasserstoff versetzt. Es scheidet sich ein Niederschlag aus, der auch in heißem Wasser nicht leicht löslich ist. Er krystallisiert aus Wasser in orangefarbenen, schön ausgebildeten Nadeln und löst sich kaum in Alkohol. Schmp. 223° unter Zersetzung.

0.2147 g Sbst.: 0.3273 g CO_2, 0.1051 g H_2O, 0.0449 g Pt, 0.0483 g Cl.

$(C_{16}H_{23}O_2N)_2, H_2PtCl_6$. Ber. C 41.2, H 5.2, Pt 20.9, Cl 22.8.
Gef. » 41.6, » 5.5, » 20.9, » 22.5.

Chlorgoldsalz der tertiären Base $C_{14}H_{17}O_2.N(CH_3)_2$.

Mit Goldchlorid gibt die tertiäre Base $C_{14}H_{17}O_2.N(CH_3)_2$ in salzsaurer Lösung einen Niederschlag, der auch in heißem Wasser kaum löslich ist. Er krystallisiert aus 15-prozentiger Salzsäure in kleinen,

federförmigen Nadeln. In Alkohol ist er in der Siedehitze leicht löslich und scheidet sich beim Erkalten in derben Prismen ab. Schmp. 160°.

0.2157 g Sbst.: 0.2556 g CO_2, 0.0828 g H_2O, 0.0707 g Au, 0.0506 g Cl.

$(C_{16}H_{23}O_2N)HAuCl_4$.	Ber.	C 31.9,	H 4.0,	Au 32.8,	Cl 23.6.
	Gef.	» 32.3,	» 4.3,	» 32.7,	» 23.5.

Ozonisation der Verbindung $C_{14}H_{16}O_2$.

Die Verbindung $C_{14}H_{16}O_2$ wird von gewaschenem Ozon nur sehr langsam angegriffen. Für den Nachweis der Essigsäure bei der Spaltung des Ozonids wurde Hexan als Lösungsmittel benutzt, sonst wurde nach der folgenden Vorschrift gearbeitet:

10.5 g der Verbindung $C_{14}H_{16}O_2$ werden in 100 ccm Essigester gelöst und mit etwa 12-prozentigem Ozon ozonisiert, bis Brom in Essigester nicht mehr entfärbt wird. Das Lösungsmittel wird dann im Vakuum verdunstet, der Rückstand mit 100 ccm Wasser und einer genügenden Menge Bariumcarbonatschlamm auf dem Wasserbade eine Stunde unter häufigem Umschütteln digeriert, und nach dem Erkalten das Bariumcarbonat abfiltriert.

Die wäßrige neutrale Lösung enthält etwa 0.2 g des Aldehyds $C_{12}H_{12}O_3$, der durch Äther der Lösung entzogen wurde, Essigsäure und wenig einer mit Wasserdampf nicht flüchtigen Säure. Die Gesamtmenge der letzteren betrug, als Bariumsalz gewogen, 0.4 g. Es wurde der geringen Menge wegen auf ihre Identifizierung verzichtet.

In dem Bariumcarbonat ist die Hauptmenge der organischen Verbindungen enthalten, die durch Extrahieren mit Äther gewonnen wurden. Der Äther hinterläßt nach dem Verdunsten 9.6 g. Beim Umkrystallisieren dieses Rückstandes aus Alkohol scheiden sich 2.8 g Aldehyd $C_{12}H_{12}O_3$ ab, aus den Mutterlaugen werden als Semicarbazon gewonnen 0.5 g. Die Gesamtausbeute beträgt 3.5 g = 35 % des angewandten Materials.

Der Rückstand nach dem Verdunsten der Mutterlaugen des Semicarbazons wird in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung erst mit verdünnter Salzsäure, dann mit Natronlauge durchgeschüttelt. Nach dem Verjagen des Äthers hinterbleiben 5.5 g = 52 % des Ausgangsmaterials. Der Körper siedet unter 13 mm bei 182—183° und scheidet sich beim Umkrystallisieren aus Alkohol in derben Nadeln vom Schmp. 67° ab.

0.1450 g Sbst.: 0.4086 g CO_2, 0.0947 g H_2O. — 0.1560 g Sbst.: 0.4386 g CO_2, 0.0995 g H_2O.

$C_{14}H_{16}O_2$.	Ber.	C 77.7,	H 7.5.
	Gef.	» 76.9, 76.7,	» 7.3, 7.1.
$C_{13}H_{14}O_2$.	Ber.	» 77.2,	» 6.9.

Aldehyd $C_{12}H_{12}O_3$.

Der Aldehyd $C_{12}H_{12}O_3$ krystallisiert aus Alkohol in dünnen Blättchen, welche zu ansehnlicher Größe auswachsen, fängt bei 140° unter 14 mm Druck an in derben Tafeln zu sublimieren und siedet bei 195° unter 14 mm unzersetzt, färbt sich an der Luft gelb, ist mit Wasserdampf flüchtig und reduziert ammoniakalische Silberlösung.

0.1531 g Sbst.: 0.3980 g CO_2, 0.0755 g H_2O. — 0.1578 g Sbst.: 0.4066 g CO_2, 0.0861 g H_2O.

$C_{12}H_{12}O_3$. Ber. C 70.6, H 5.9.
Gef. » 70.9, 70.3, » 5.5, 6.1.

Semicarbazon.

0.3 g Aldehyd werden mit 0.3 g Natriumacetat in 20 ccm Alkohol gelöst und 0.2 g Semicarbazidchlorhydrat in wenig Wasser gelöst zugegeben. Nach kurzer Zeit krystallisiert das Semicarbazon in feinen Nadeln aus. Die Ausbeute ist quantitativ. Schmelzpunkt unter Zersetzung 256°. Löslich in Alkohl, Methylalkohol, Aceton, Eisessig, schwer in Essigester. Das Semicarbazon liefert beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure den Aldehyd in guter Ausbeute zurück.

0.1322 g Sbst.: 0.2897 g CO_2, 0.0730 H_2O. — 0.1092 g Sbst.: 14.9 ccm N (15°, 767 mm).

$C_{13}H_{15}O_3N_3$. Ber. C 59.7, H 5.8, N 16.1.
Gef. » 59.8, » 6.2, » 16.1.

Phenylhydrazon.

0.35 g Aldehyd werden in etwa 20 ccm 50-prozentiger Essigsäure in der Siedehitze gelöst, dazu eine Lösung von 0.3 g Phenylhydrazin in verdünnter Essigsäure gegeben. Beim Erkalten krystallisiert das Phenylhydrazon in feinen Blättchen aus. Aus Alkohol scheidet es sich in prachtvollen, gelblichen Nadeln ab. Löslich in Essigester, Alkohol, Methylalkohol, Benzol, Toluol, Essigsäure und Chloroform. Schmp. 236°.

0.1452 g Sbst.: 0.3916 g CO_2, 0.0846 g H_2O. — 0.1320 g Sbst.: 10.6 ccm N (14°, 770 mm).

$C_{18}H_{18}O_2N_2$. Ber. C 73.4, H 6.2, N 9.6.
Gef. » 73.6, » 6.5, » 9.6.

223. L. Gattermann und R. Ebert: Über Azido- sowie stereoisomere Azo- und Hydrazoderivate des Anthrachinons.

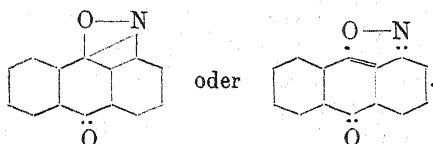
[Chem. Universitäts-Laboratorium, naturw. Abt., zu Freiburg i. Br.]

(Eingegangen am 15. August 1916.)

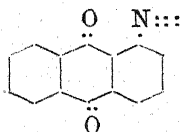
Die von A. Schaarschmidt im letzten Heft dieser Berichte (11/12) auf S. 1632 veröffentlichte vorläufige Mitteilung »Über Benzoylen-anthranil und Bisanthranile, sowie Anthrachinon-azide« veranlaßt uns, schon heute kurz über ähnliche Versuche zu berichten, wenngleich diese noch nicht abgeschlossen sind, und unsere theoretischen Erörterungen deshalb nur unter allem Vorbehalt ausgesprochen werden sollen.

Läßt man das Sulfat des 1-Diazoanthrachinons auf Hydroxylamin einwirken, so erhält man das bereits von L. Wacker[1]) beschriebene, aber nicht rein erhaltene und deshalb nicht analysierte 1-Anthrachinonazo-hydroxylamid: $C_{14}H_7O_2.N{=}N.N{<}^{H}_{OH}$. Bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid verliert dies 1 Mol. Wasser, wobei das von Schaarschmidt aus Diazoanthrachinon und Natriumazid erhaltene 1-Anthrachinonazid entsteht: $C_{14}H_7O_2.N{<}^{N}_{N}$. Erhitzt man dieses, so verliert es 1 Mol. Stickstoff und liefert den von Schaarschmidt als Benzoylen-anthranil bezeichneten Stoff:

O—N ... oder ... O—N

O ... O

Wir hatten erwartet, hierbei das 1-Azoanthrachinon zu erhalten; die Molekulargewichtsbestimmungen ergaben jedoch nur das halbe Molekulargewicht. Unter allem Vorbehalt möchten wir deshalb den Schaarschmidtschen Konstitutionsformeln eine dritte an die Seite stellen, nämlich die eines »Semiazoanthrachinons«:

O N:::

O

mit »einwertigem« Stickstoff! Bindende Beweise hierfür vermögen wir heute nicht zu erbringen; ob dies überhaupt je möglich sein wird, ist uns zweifelhaft. Gegen unsere Annahme spricht scheinbar die

[1]) B. 35, 3923 [1902].

relative Beständigkeit des »Semiazo« im Vergleich mit den Derivaten des dreiwertigen Kohlenstoffs oder des zwei- und vierwertigen Stickstoffs. Man muß jedoch unseres Erachtens unterscheiden, ob eine ungerade oder gerade Zahl von Valenzen eines Elementes nicht abgesättigt ist und verweisen für den letzten Fall nur auf die relativ schwere Additionsfähigkeit des Kohlenoxyds. Erhitzt man das »Semiazo« in geeigneter Weise, so polymerisiert es sich zu einem viel schwerer löslichen Stoff, der seinem ganzen Verhalten nach nur das wahre Azoanthrachinon sein kann. Das Reaktionsprodukt läßt sich in zwei Stoffe zerlegen, einen gelben und einen roten, die als die beiden stereoisomeren Azoanthrachinone aufzufassen sind. Ersteres löst sich in kalter, konzentrierter Schwefelsäure mit gelber, letzteres mit moosgrüner Farbe, die nach längerem Stehen in gelb übergeht. (Umlagerung?)

Die gelbe Form entsteht auch, wenn man in Anlehnung an ein Höchster Patent Chlor bei Gegenwart von Alkali auf 1-Aminoanthrachinon einwirken läßt. Auch die Anthranilformel läßt diese Polymerisation als möglich erscheinen. Gegen diese Formel spricht jedoch, daß es uns bislang trotz vieler Versuche nicht gelungen ist, aus dem von Rob. E. Schmidt und dem einen von uns (G.) entdeckten[1]) 1-Anthrachinonhydroxylamin durch Wasserabspaltung das Anthranil zu erhalten. Reduziert man die beiden stereoisomeren Azoanthrachinone, so bilden sich »zwei« verschiedene Hydrazoanthrachinone, von denen sich das eine (aus gelbem Azo) in konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe, das andere (aus rotem Azo) mit blauer Farbe löst. Demnach würde hier bei einfacher *N*, *N*-Bindung ein Fall von Stereoisomerie bei dreiwertigem Stickstoff vorliegen.

Experimentelles.

1-Anthrachinonazo-hydroxylamid.

Man versetzt bei Zimmertemperatur eine wäßrige Lösung von salzsaurem Hydroxylamin (1 Mol) mit einer gesättigten wäßrigen Lösung von reinem 1-Anthrachinondiazosulfat (1 Mol). Nach halbtägigem Stehen hellrote Nadeln, die sich in Alkalien blau lösen. Aus den üblichen Lösungsmitteln nicht krystallisierbar. Aus Pyridin große, rote Blätter (Doppelverbindung mit 1 Mol Pyridin oder unbeständiges Salz).

0.5116 g der aus Pyridin umkrystallisierten, mit Wasser ausgewaschenen und 5 Stunden an der Luft getrockneten Substanz verloren im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure 0.115 g Pyridin.

$C_{14}H_9O_3N_3 + C_5H_5N$. Ber. Pyridin 22.84. Gef. Pyridin 22.48.

---

[1]) B. 29, 2943 [1896].

Analyse der pyridinfreien Substanz:

0.1126 g Sbst.: 0.2608 g CO_2, 0.0354 g H_2O. — 0.1608 g Sbst.: 21.9 ccm N (10°, 737 mm).

$C_{14}H_9O_3N_3$. Ber. C 62.9, H 3.4, N 15.7.
Gef. » 63.17, » 3.51, » 15.73.

1-Anthrachinon-azid.

Man löst 15 g des Diazohydroxylamins unter Erwärmen in 200 ccm Pyridin, kühlt schnell ab und versetzt mit 25 ccm Essigsäureanhydrid, wobei die anfangs tiefrote Lösung sich hellgelb färbt. Man gießt dann in viel Wasser, filtriert ab und krystallisiert vorsichtig aus Methylalkohol um, wobei hellgelbe Nadeln erhalten werden.

0.127 g Sbst.: 0.3143 g CO_2, 0.0352 g H_2O. — 0.1485 g Sbst.: 22.1 ccm N (16°, 735 mm). (Die Luft muß aus der Verbrennungsröhre mit kalter CO_2 verdrängt werden.)

$C_{14}H_7O_2N_3$. Ber. C 67.5, H 2.8, N 16.8.
Gef. » 67.49, » 3.1, » 16.69.

1-Semi-azoanthrachinon.

Man erhitzt 4 g umkrystallisiertes Azid mit 150 ccm Xylol zum Sieden, bis kein Stickstoff mehr entweicht. Nach dem Erkalten rötlichgelbe Nadeln der Semiazoverbindung.

0.1136 g Sbst.: 0.3177 g CO_2, 0.034 g H_2O. — 0.1458 g Sbst.: 8.3 ccm N (14°, 735 mm).

$C_{14}H_7O_2N$. Ber. C 76.0, H 3.2, N 6.3.
Gef. » 76.27, » 3.35, » 6.44.

0.2824 g Sbst.: 10 g Naphthalin. Depression: 0.93°. — 0.2137 g Sbst.: 21.9 ccm Benzol. Siedepunktserhöhung: 0.128°.

$C_{14}H_7O_2N$. Ber. Mol.-Gew. 221. Gef. Mol.-Gew. 209.5, 243.

1-Azo-anthrachinon.

Die Umwandlung des Semiazoanthrachinons in das wahre Azoanthrachinon erfolgt durch Erhitzen im trocknen Zustande, was unter den verschiedensten Bedingungen der Temperatur und Zeit gelingt, und wobei die hellen Krystalle sich dunkel färben. Eine in Betracht kommende Veränderung des Gewichtes findet hierbei nicht statt. Nach 9-stündigem Erhitzen der nur lufttrocknen Substanz auf 150° belief sich die Gewichtsabnahme auf rund 1/4 %, was einem Verlust von 1/2 Atom Wasserstoff entsprechen würde. Schneller erfolgt die Umwandlung, wenn man im Laufe einer Viertelstunde von Zimmertemperatur auf 200° erhitzt, dann nochmals pulverisiert und endlich noch 10 Minuten

von 170° auf 200° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird zunächst mit Benzol ausgezogen und dann aus Nitrobenzol umkrystallisiert. Hierbei scheiden sich rd. 50 % des gelben Azoanthrachinons ab. Versetzt man die Mutterlauge mit viel Äther, so erhält man weitere 20 % des roten Isomeren. An der Untersuchung der fehlenden 30 % haben uns die Kriegsverhältnisse gehindert.

Gelbes Azo: 0.1244 g Sbst.: 0.3481 g CO_2, 0.0374 g H_2O. — 0.1122 g Sbst.: 6.9 ccm N (24°, 741 mm).

$C_{28}H_{14}O_4N_2$. Ber. C 76.0, H 3.2, N 6.3.
Gef. » 76.32, » 3.36, » 6.68.

Rotes Azo: 0.1241 g Sbst.: 0.3454 g CO_2, 0.0376 g H_2O.

$C_{28}H_{14}O_4N_2$. Ber. C 76.0, H 3.2.
Gef. » 75.91, » 3.39.

1-Hydrazo-anthrachinon.

Reduziert man die beiden Azoanthrachinone (mit Hydrosulfit oder besser mit Phenylhydrazin), so erhält man zwei verschiedene Hydrazoanthrachinone, die sich, wie in der Einleitung erwähnt, vor allem durch ihre Lösungsfarbe in Schwefelsäure unterscheiden. Schmelzpunkte versagen bei diesen hochmolekularen Anthrachinonderivaten.

Wir schließen diese vorläufigen Mitteilungen mit dem nochmaligen Hinweise darauf, daß insbesondere unsere theoretischen Betrachtungen unter allem Vorbehalt aufzufassen sind. Nur die Kriegsverhältnisse haben uns gegen unsere Neigung gezwungen, schon jetzt unsere noch nicht abgeschlossenen Versuche zu veröffentlichen.

---

224. S. Gabriel: Zur Kenntnis des Isopropylamins.

[Aus dem Berliner Univ.-Laboratorium.]

(Eingegangen am 8. August 1916.)

Eine große Zahl von Abkömmlingen des Normalpropylamins, $CH_3.CH_2.CH_2.NH_2$, welche in der Propylgruppe Hydroxyl, Sulfhydryl oder Halogen enthalten, ist im Laufe der Zeit bekannt geworden.

Unbekannt sind dagegen die entsprechenden Derivate des Isopropylamins.

Im Folgenden wird ein Verfahren zur Gewinnung des Oxyisopropylamins, $HO.CH_2.CH(NH_2).CH_3$, beschrieben, welches sich an

die kürzlich[1]) veröffentlichte Darstellung des α-Phenyl-β-oxyäthylamins, $HO.CH_2.CH(NH_2).C_6H_5$, anschließt.

In der neuen Oxybase kann man das Hydroxyl durch Halogen ersetzen und z. B. zum Bromisopropylamin, $Br.CH_2.CH(NH_2).CH_3$, gelangen, einer Base, die sich gleich den bekannten Halogenaminen durch große Reaktionsfähigkeit auszeichnet und daher weiter untersucht werden soll.

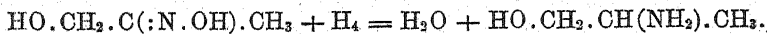
In dieser vorläufigen Notiz sei zunächst die Gewinnung des Oxy-isopropylamins beschrieben.

3.6 g Acetylcarbinol-oxim, $CH_3.C(:N.OH).CH_2.OH$, nach O. Piloty und O. Ruff[2]) durch Oximierung des Acetats hergestellt, wurde in 200 ccm Wasser unter Eiskühlung und Turbinierung allmählich mit 230 g 4-prozentigem Natriumamalgam versetzt, indem man durch Eintröpfeln einer Mischung von 25 ccm Eisessig und 50 ccm Wasser dafür sorgte, daß die Reaktion immer schwach sauer blieb; die Operation dauerte etwa 2 Stdn. Dann wurden 12 ccm 33-prozentiger Kalilauge zugegeben und etwa 1/3 der Gesamtflüssigkeit abdestilliert (Destillat I). Der Kolbeninhalt wurde bis zur Trockne, zuletzt im Vakuum bei 100° abdestilliert, der Rückstand im Kolben mit Wasser versetzt und nochmal im Vakuum destilliert.

Das Destillat I verbrauchte zur Neutralisation etwa 11 ccm *n*-Salzsäure und enthielt eine leicht flüchtige Base, nachweislich Isopropylamin, das durch das Platinsalz charakterisiert wurde. Die gesamten übrigen Destillate erforderten zur Absättigung etwa 19 ccm *n*-Salzsäure und lieferten alsdann eingedampft einen Sirup, ca. 2 g, der im Exsiccator krystallinisch erstarrte. In wenig warmem absolutem Alkohol gelöst, event. filtriert und dann mit Aceton bis zur Trübung versetzt, gab er beim Abkühlen farblose, hygroskopische Krystallblättchen, die bei 86—87.5° zu einer schaumigen Flüssigkeit schmelzen. Sie sind

Oxy-isopropylamin-Chlorhydrat, $HO.CH_2.CH(NH_2).CH_3, HCl$.

Das Oxim ist also zum Teil in der üblichen Weise reduziert worden:

$$HO.CH_2.C(:N.OH).CH_3 + H_4 = H_2O + HO.CH_2.CH(NH_2).CH_3.$$

0.1624 g Sbst.: 0.1888 g CO_2, 0.1427 g H_2O. — 0.1877 g Sbst.: 0.2439 g AgCl.

$C_3H_{10}NOCl$. Ber. C 32.29, H 8.97, Cl 31.84.
Gef. » 31.70, » 9.76, » 32.13.

Der etwas zu hohe Wasserstoffgehalt ist der starken Hygroskopizität des Salzes zuzuschreiben.

---

[1]) S. Gabriel und J. Colman, B. 47, 1867 [1914].
[2]) B. 30, 2060 [1897].

Das Chloroplatinat, $(C_3H_9NO)_2.H_2PtCl_6$, wird erhalten, wenn man die konzentrierte, wäßrige Lösung des Chlorhydrats mit alkoholischem Chlorplatin und dann mit Äther bis zur Trübung versetzt; es scheidet sich in bräunlichgelben, meist sechseckigen Blättchen ab, die sehr leicht in Wasser, nicht in absolutem Alkohol sich lösen und bei 198—199° unter Schäumen schmelzen.

0.3350 g Sbst.: 0.1161 g Pt.

$C_6H_{20}O_2N_2PtCl_6$. Ber. Pt 34.82. Gef. Pt 34.66.

Da die Salze des Oxyamins sämtlich sehr leicht löslich sind, wurde es noch durch ein schwerlösliches Schwefelharnstoffderivat charakterisiert, welches man leicht wie folgt erhält:

0.5 g Chlorhydrat, 5 ccm *n*-Natronlauge und 0.5 g Phenylsenföl werden unter gelindem Erwärmen mit etwas Alkohol bis zur Bildung einer homogenen Flüssigkeit versetzt, einige Stunden stehen gelassen, dann zur Entfernung des Alkohols gekocht, worauf sich eine beim Erkalten erstarrende Emulsion abscheidet. Aus heißem Wasser umkrystallisiert, liefert sie wasserklare, kurze, derbe Prismen resp. Rhomboeder vom Schmp. 141—142°; sie sind der erwartete

Phenyl-oxyisopropyl-thioharnstoff,
$C_6H_5.NH.CS.NH.CH(CH_2.OH).CH_3$.

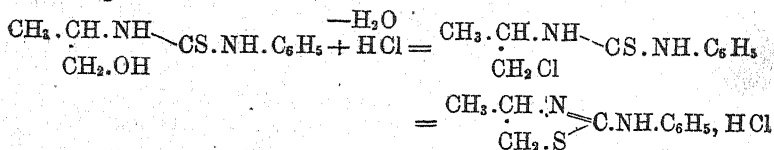
0.1620 g Sbst.: 0.3404 g CO_2, 0.0968 g H_2O.

$C_{10}H_{14}N_2SO$. Ber. C 57.14, H 6.67.
Gef. » 57.31, » 6.68.

Der Harnstoff löst sich nicht in verdünnten Säuren, wohl aber in rauchender Salzsäure.

Erhitzt man seine Lösung in 10 Tln. rauchender Salzsäure auf 100° im Rohr eine Stunde lang, so verbleibt beim Verdunsten der Lösung ein wasserlöslicher Sirup. In Wasser aufgenommen und dann mit Ammoniak übersättigt, gibt er als schnell erstarrende Emulsion eine Base, die sich sehr leicht in Alkohol löst und aus viel siedendem Petroläther in flachen Nadeln vom Schmp. 91° anschießt. Der neue Körper ist um H_2O ärmer als der Harnstoff, aus ihm gemäß der Gleichung:

$$\begin{matrix} CH_3.CH.NH \\ CH_2.OH \end{matrix} \searrow CS.NH.C_6H_5 + HCl \overset{-H_2O}{=} \begin{matrix} CH_3.CH.NH \\ CH_2Cl \end{matrix} \searrow CS.NH.C_6H_5$$

$$= \begin{matrix} CH_3.CH.N \\ CH_2.S \end{matrix} \gtrdot C.NH.C_6H_5, HCl$$

hervorgegangen, also als

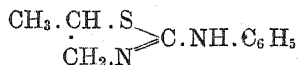
Phenyl-propylen-ψ-thioharnstoff
(2-Phenylamino-4-methyl-4.5-dihydro-thiazol)

zu bezeichnen.

0.1078 g Sbst.: 0.1288 g $BaSO_4$.
$C_{10}H_{12}N_2S$. Ber. S 16.66. Gef. S 16.41.

Der ψ-Harnstoff bildet schön krystallisierte Salze mit Pikrinsäure, Gold- und Platinchlorid.

Der Körper ist isomer mit dem von Ph. Hirsch[1]) dargestellten ψ-Thioharnstoff (2-Phenylamino-5-methyl-4.5-dihydro-thiazol)

$$\begin{matrix} CH_3.CH.S \\ \vdots \quad\quad \\ CH_2.N \end{matrix} \!\!>\! C.NH.C_6H_5$$

vom Schmp. 117°.

Wird salzsaures Oxyisopropylamin (1 g) mit 8 ccm rauchender Bromwasserstoffsäure im Rohr auf 100° 1 Stunde lang erhitzt, alsdann nach dem Erkalten auf 0° die Lösung mit Bromwasserstoff gesättigt und wieder auf 100° im Rohr 1 Stunde erwärmt, so hinterbleibt beim Verdunsten der Lösung auf dem Wasserbade eine krystallinische Kruste, in welcher das offenbar sehr zerfließliche Bromhydrat des Brom-isopropylamins, $CH_2Br.CH(NH_2).CH_3$ enthalten ist. Übergießt man sie nämlich mit einer lauwarmen Lösung von 2 g Pikrinsäure in 9 ccm *n*-Natron und 40 ccm Wasser, so scheiden sich beim Erkalten und Reiben gelbe, rhombische Platten ab, die bei 145—146° schmelzen und ihrem Bromgehalt zufolge Brom-isopropylamin-Pikrat, $C_3H_6Br.NH_2$, $C_6H_3N_3O_7$, darstellen.

0.1892 g Sbst.: 0.0972 g AgBr.
$C_9H_{11}N_4O_7Br$. Ber. Br 21.80. Gef. Br 21.86.

Dasselbe Oxy- resp. Bromisopropylamin läßt sich auch aus dem 1-Oxy-2-chlor-propan, $OH.CH_2.CHCl.CH_3$, bezw. dessen Acetylderivat, $C_2H_3O.O.CH_2.CHCl.CH_3$[2]), nach der Phthalimidkalium-Methode bereiten, worüber ich demnächst mit Hrn. cand. H. Ohle ausführlicher berichten werde.

Den HHrn. Dr. E. Immendörfer und cand. H. Ohle bin ich für ihre Mitarbeit zu bestem Dank verpflichtet.

[1]) B. 22, 2993 [1889]. [2]) L. Henry, C. 1903, II, 486.

225. Theodor Paul: Beziehung zwischen saurem Geschmack und Wasserstoffionen-Konzentration.

[Aus dem Laboratorium für angewandte Chemie an der Universität München.]

(Eingegangen am 14. August 1916.)

1. Frühere Versuche und Anschauungen.

Die Beziehung zwischen dem Geschmack von Säuren und sauren Salzen zu ihrem elektrolytischen Dissoziationsgrade ist schon mehrfach Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen[1]). Die experimentellen Ergebnisse lassen sich dahin zusammenfassen, daß man wohl bei ein und derselben Säure, wie z. B. Salzsäure, den Grad der Verdünnung durch den Geschmack unterscheiden kann, daß aber beim Vergleich verschieden starker Säuren die gleich sauer schmeckenden Lösungen nicht, wie man erwartet hatte, die gleiche Konzentration an Wasserstoffionen haben, sondern daß die Lösungen der schwächeren Säuren verhältnismäßig zu sauer schmecken. Außerdem ergab sich, daß die Konzentrationen, bei denen der saure Geschmack noch deutlich wahrnehmbar ist, bei den sauren Natriumsalzen verschiedener aliphatischer Säuren zwischen 0.01 und 0.0025 Mol in 1 l Lösung liegen. Da die Konzentrationen der Wasserstoffionen in diesen Salzlösungen im Verhältnis 1:70 schwanken, so muß man daraus schließen, daß sich die saure Geschmacksempfindung innerhalb viel engerer Grenzen bewegt.

Zur Erklärung dieser Versuchsergebnisse ist zunächst besonders von Louis Kahlenberg[2]) die Annahme gemacht worden, daß auch

---

[1]) 1. Th. W. Richards, Die Beziehung zwischen dem Geschmack der Säuren und ihrem Dissoziationsgrade: Am. 20, 121—126 [1898].
2. Derselbe, Journ. Phys. Chem. 4, 207—211 [1900].
3. J. H. Kastle, Geschmack und Stärke der Säuren: Am. 20, 466—471 [1898].
4. Louis Kahlenberg, Bull. Univ. of Wis. 2, 1—31. Ref. Journ. Phys. Chem. 3, 66 [1899].
5. Derselbe, Beziehung zwischen dem Geschmack saurer Salze und ihrem Dissoziationsgrade: Journ. Phys. Chem. 4, 33—37 [1900].
6. Derselbe, Journ. Phys. Chem. 4, 533—537 [1900].
Vergl. auch:
7. J. Loeb, Physiologische Untersuchungen über Ionenwirkung: Arch. f. d. gesamte Physiologie 69, 1—27 [1898].
8. R. Höber und Fr. Kiesow, Über den Geschmack von Salzen und Laugen: Ph. Ch. 27, 601—616 [1898].

[2]) Journ. Phys. Chem. 4, 36 [1900].

die Säureionen (Anionen) am Zustandekommen des sauren Geschmackes beteiligt sind.

Wilhelm Ostwald[1]) hat in Bezug auf die von Th. W. Richards und J. Loeb ausgesprochene Vermutung, daß bei der physiologischen Wirkung der organischen Säuren auch der nicht dissoziierte Anteil eine Rolle spiele, folgende Ansicht ausgesprochen: »Die hier und bei den Geschmacksempfindungen beobachteten Erscheinungen würden sich verstehen lassen, wenn man annähme, daß in den Zellen das Neutralsalz einer mittelstarken Säure vorhanden ist, dessen Anion mit den Wasserstoffionen entsprechend reagiert.«

A. A. Noyes[2]) hat folgende Ansicht ausgesprochen, die sich im wesentlichen der von Th. W. Richards[3]) entwickelten Hypothese anschließt. »Die Stärke der sauren Geschmacksempfindung hängt wahrscheinlich von dem Betrage ab, in dem eine bestimmte chemische Veränderung durch die Säure in den Enden der Empfindungsnerven innerhalb eines kurzen Zeitintervalles hervorgebracht wird. Nur unter der Voraussetzung, daß diese chemische Veränderung durch die Wasserstoffionen katalytisch zustande gebracht wird, kann eine Proportionalität zwischen dem Betrage dieser Veränderung und der Konzentration der genannten Ionen mit Recht erwartet werden. Wenn dagegen die Wasserstoffionen selbst an der Reaktion teilnehmen und durch sie verbraucht werden, so nimmt ihre Konzentration in der Schicht, welche den Nerv unmittelbar berührt, sehr schnell ab, besonders wenn die Säurelösung verdünnt ist; die verbrauchten Wasserstoffionen können nun im Falle einer vollständig dissoziierten Säure nur durch die langsamen Prozesse der Diffusion und Konvektion ersetzt werden, während im Falle einer konzentrierten, aber nur wenig dissoziierten Lösung, durch den augenblicklich verlaufenden Dissoziationsprozeß ein neuer Vorrat an Wasserstoffionen sofort geliefert wird. Nach dieser Hypothese hängt also die Intensität des sauren Geschmackes einer teilweise dissoziierten Säurelösung sowohl von der Gesamtkonzentration der Säure wie von der Konzentration der Wasserstoffionen ab; und in dieser doppelten Abhängigkeit finden die bis jetzt ermittelten Tatsachen ihren prinzipiellen Ausdruck.«

Gegen diese Auffassung hat Louis Kahlenberg[4]) die Tatsache geltend gemacht, daß eine Salzsäurelösung, die so schwach ist, daß

---

[1]) Ph. Ch. 28, Fußnote auf S. 174 [1899].

[2]) Am. Soc. 22, 73 [1900]. Vergl. die Referate von A. A. Noyes über die vorgenannten Abhandlungen von Th. W. Richards und Louis Kahlenberg in Ph. Ch. 36, 613—615 [1901].

[3]) Journ. Phys. Chem. 4, 209 [1900].

[4]) Journ. Phys. Chem. 4, 533 [1900].

sie auf gewöhnliche Weise probiert, nicht mehr sauer schmeckt, auch dann keine Geschmacksempfindung hervorruft, wenn sie längere Zeit in Berührung mit der Zunge bewegt wird.

Nach meiner Ansicht genügt das bisher gesammelte Versuchsmaterial nicht, um eine genügend einwandfreie Erklärung für die hier in Frage kommenden Geschmacksvorgänge zu geben. Vor allen Dingen muß darauf hingewiesen werden, daß diese Empfindungen außerordentlich subtiler Natur sind, und daß der Mensch imstande ist, saure Geschmacksempfindungen nur innerhalb sehr enger Grenzen zu unterscheiden. Auch ist es unmöglich zu sagen, daß eine saure Flüssigkeit doppelt oder dreimal so sauer schmeckt, als eine andere. Wir sind nur imstande wahrzunehmen, ob eine Flüssigkeit saurer schmeckt als eine andere.

2. Der Säuregrad des Weines.

Diejenige Flüssigkeit, welche in Bezug auf ihren sauren Geschmack bisher am besten erforscht wurde, ist der Wein.

Sein Geschmack wird in erster Linie durch die organischen Säuren beeinflußt, und infolgedessen ist die Säurefrage von ausschlaggebender Bedeutung bei der Beurteilung des Weines. Die Weinchemiker bestimmten bisher die Säure des Weines durch Titration des von Kohlensäure durch Erwärmen befreiten Weines. Diese Bestimmung der »freien Säure« stand jedoch vielfach im Widerspruch mit der Geschmacksprobe, da bei dem Titrationsverfahren die schwachen Säuren, wie z. B. die Essigsäure, in derselben Weise beurteilt werden, wie die, bei den hier in Betracht kommenden Konzentrationen etwa 8-mal stärkere Weinsäure. Außerdem wird die Rückdrängung der Dissoziation der Säuren durch ihre Salze und die gegenseitige Beeinflussung der Säuren gar nicht berücksichtigt. Infolgedessen habe ich in Gemeinschaft mit Ad. Günther[1]) eingehende Untersuchungen über die Säure des Weines ausgeführt und festgestellt, daß es bei der Beurteilung des Säurecharakters des Weines tatsächlich weniger auf die durch Titration festzustellende Säuremenge, als vielmehr auf den Säuregrad ankommt, und daß der Säuregrad identisch ist mit der Konzentration der darin enthaltenen Wasser-

[1]) Th. Paul und Ad. Günther, Untersuchungen über den Säuregrad des Weines auf Grund der neueren Theorien der Lösungen: Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamt 23, 1—72 [1905].
Dieselben, Der Säuregrad verschiedener deutscher Weine und seine Beeinflussung durch Zusatz von Wasser und Salzen: ebenda 29, 1—53 [1908].

stoffionen. Dies bedeutete einen grundsätzlichen Unterschied gegenüber der früheren Auffassung.

Da es wünschenswert ist, möglichst exakte Begriffsbestimmungen und brauchbare Maßeinheiten zu besitzen, haben Th. Paul und Ad. Günther für den Säuregrad folgende Definition vorgeschlagen:

Der Säuregrad eines Weines ist die Zahl, welche angibt, wieviel Milligramm-Ion (mg-Ion) Wasserstoffionen ($H^{\cdot}$) in 1 l Wein enthalten sind.

Diese Konzentrationseinheit wurde u. a. deshalb gewählt, weil sich der Säuregrad der deutschen Weißweine im allgemeinen zwischen 0.17 und 1.61 mg-Ion bewegt, wie von uns bei der Untersuchung von 79 Weinen aus verschiedenen deutschen Weingebieten festgestellt wurde. Diese Säuregrade entsprechen ungefähr der Acidität einer $^1/_{5000}$- bis $^1/_{600}$-normalen Salzsäure.

Der Säuregrad des Weines läßt sich nur nach einem Verfahren bestimmen, bei dem der chemische Gleichgewichtszustand der Säuren und ihrer Salze nicht verändert wird. Am geeignetsten hierzu erwies sich die Methode der Zuckerinversion, die darauf beruht, daß der Inversionsvorgang durch das Wasserstoffion katalytisch beschleunigt wird, und daß die Inversionsgeschwindigkeit innerhalb gewisser Grenzen proportional der Wasserstoffionen-Konzentration gesetzt werden kann. Daher ist es möglich, den Säuregrad aus der Inversionsgeschwindigkeit zu berechnen, die man mit Hilfe des Polarisationsapparates mit großer Genauigkeit ermitteln kann. Da der Säuregrad der Weine verhältnismäßig gering ist, und der Inversionsvorgang bei Zimmertemperatur viele Tage und Wochen in Anspruch nehmen würde, muß die Inversion bei wesentlich höherer Temperatur erfolgen. Wir wählten hierzu die Temperatur + 76°, die ungefähr der Siedetemperatur des Tetrachlorkohlenstoffs und des Alkohols entspricht, mit denen die Thermostaten als Siedeflüssigkeit beschickt werden. Den nach der Methode der Zuckerinversion ermittelten Säuregrad kontrollierten wir mit Hilfe der Esterkatalyse (Methyl- und Äthylacetat), wobei wir eine sehr befriedigende Übereinstimmnng feststellen konnten. Auf diese Weise wurde nicht nur der Säuregrad einer großen Anzahl von Weinen bestimmt, sondern es gelang uns auch eine Reihe von Vorgängen aufzuklären, die in der Weinchemie und in der Praxis eine bedeutende Rolle spielen. So wurde z. B. festgestellt, daß beim Verdünnen der Weine mit Wasser der Säuregrad im Gegensatze zu dem durch Titration ermittelten regelmäßig abnehmenden Säuregehalt nur verhältnismäßig wenig zurückgeht, ja in manchen Fällen sogar etwas zunimmt. Diese überraschende Beobachtung ließ sich mit Hilfe der Theorie von der Rückdrängung der Dissoziation

der Säuren durch gleichionige Salze einwandfrei erklären, und wir konnten die Zusammensetzung von Gemischen organischer Säuren und Salzen berechnen, deren Lösungen beim Verdünnen mit Wasser ein ähnliches Verhalten zeigen wie der Wein. Auch die zunächst unerklärlich scheinende Tatsache, daß der Säuregrad des Weines bei der Abscheidung von Weinstein, trotzdem also ein sauer reagierender Stoff aus dem Wein entfernt wird, zunimmt, während der durch Titration ermittelte Säuregehalt abnimmt, fand auf diese Weise ihre Erklärung.

3. Versuchsbedingungen, die bei der Geschmacksprüfung eingehalten werden müssen.

Wie oben erwähnt, schwankt der Säuregrad der deutschen Weißweine im allgemeinen zwischen 0.17 und 1.61 mg-Ion $H^{\cdot}$. Die Weine mit den geringsten Säuregraden machen bei der Geschmacksprobe den Eindruck, als ob sie keine oder nur äußerst wenig Säure enthalten und diejenigen mit den höchsten Säuregraden schmecken so sauer, daß sie auf der Grenze der Genießbarkeit und Verkäuflichkeit stehen. Daraus geht hervor, daß unsere Geschmacksorgane im allgemeinen nicht imstande sind, ein wesentlich größeres Säuregradgebiet als 1.44 mg-Ion$H^{\cdot}$ zu beherrschen, und es ist erklärlich, daß die früher angestellten Geschmacksversuche, bei denen man über jene Grenzen erheblich hinausging, zu keinem mit der Dissoziationstheorie im Einklang stehenden Ergebnis führten. Aber es liegt auch noch ein anderer Grund vor, warum man zu keinen brauchbaren Versuchsergebnissen gelangte. Bei den Prüfungen verschiedener Säuren muß berücksichtigt werden, daß auch die Anionen und die nicht dissoziierten Anteile der Säuren eine spezifische Geschmacksempfindung auslösen. Dadurch kann die Prüfung des durch die Wasserstoffionen hervorgebrachten sauren Geschmackes unter Umständen sehr wesentlich beeinträchtigt werden. Will man daher eine wirklich zuverlässige Prüfung vornehmen, so muß man andere gleichzeitig auftretende Geschmacksempfindungen tunlichst ausschalten. Die Prüfung der wäßrigen Lösungen verschieden starker Säuren leidet ferner darunter, daß unsere Geschmacksorgane überhaupt nicht darauf eingestellt sind, Geschmacksunterschiede rein wäßriger Lösungen von Säuren, Salzen, Basen usw. wahrzunehmen. Eine Ausnahme macht allenfalls die wäßrige Lösung von Essigsäure. Aber auch beim Genuß des Essigs kommt die Geschmacksempfindung der Säure bei Gegenwart anderer schmeckender Stoffe zur Geltung, da die durch Gärung erzeugten Speiseessige erhebliche Mengen von Aromastoffen enthalten und die aus Essigsäure durch Verdünnen mit Wasser hergestellten Essigsorten zusammen mit den Speisen genossen werden.

Tabelle 1.

Abnahme des Säuregrades ($H^{\cdot}$-Ionen-Konzentration) von Moselwein (Thörnicher II, Jahrgang 1913) bei Zusatz steigender Mengen von Dinatriumtartrat ($Na_2C_4H_4O_6$).

Die Entsäuerung des Weines wurde in 5 Stufen vorgenommen. Konzentration der hierzu benutzten wäßrigen Dinatriumtartratlösung: = 0.8-molar = 1.25-litrig = 184.0 g $Na_2C_4H_4O_6 + 2H_2O$ in 1 l.

Die Bestimmung der $H^{\cdot}$-Ionen erfolgte nach der Zuckerinversionsmethode bei + 80° und bei + 90°. Bereitung der Inversionsflüssigkeit: 10 g Saccharose wurden in dem Versuchswein auf 100 ccm aufgelöst.

Versuchswein		100 ccm des Versuchsweines enthalten			Inversionstemperatur	Inversionskonstante	Umrechnungsfaktor	Säuregrad = mg-Ion H· in 1 l
Nr.	Bezeichnung	$Na_2C_4H_4O_6$-Lösung ccm	Wasser ccm	unvermischter Wein ccm				
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	unvermischter Wein	0	0	100	+ 80°	0.00620	−180.0	1.12
2	95 ccm Wein + 5 ccm Wasser	0	5	95	»	0.00619	»	1.11
3	Entsäuerung I	1	4	»	»	0.00409	»	0.735
4	» II	2	3	»	»	0.00311	»	0.559
5	» III	3	2	»	+ 90°	0.00645	67.6	0.436
6	» IV	4	1	»	»	0.00532	»	0.360
7	» V	5	0	»	»	0.00322	»	0.218

Ein verhältnismäßig einwandfreies Material zur Feststellung der Beziehungen zwischen saurem Geschmack und Wasserstoffionen-Konzentration ist der Wein. Man darf aber auch hier nicht in der Weise verfahren, daß man von einer Anzahl verschiedener Weine den Säuregrad bestimmt und dann die vergleichende Geschmacksprüfung vornimmt. Jeder Wein stellt infolge seiner verschieden schmeckenden Bestandteile und insbesondere der Bukettstoffe ein geschmackliches Gesamtindividuum dar, bei welchem wir bis zu einem gewissen Grade Einzelgeschmacksempfindungen, wie z. B. den sauren und süßen Geschmack, den durch das Bukett hervorgebrachten Geschmack usw. unterscheiden können. Wenn es uns gelingt, bei ein und demselben Weine die Konzentration der Wasserstoffionen zu verändern, ohne daß die anderen am Geschmack beteiligten Faktoren wesentlich mitverändert werden, so sind die wesentlichsten Vorbedingungen für den vorliegenden Zweck erfüllt. Der Wein eignet sich hierfür um so

Tabelle 2.

Abnahme des Säuregrades ($H^{\cdot}$-Ionen-Konzentration) von Moselwein (Thörnicher II, Jahrgang 1913) bei Zusatz steigender Mengen von Dikaliumtartrat ($K_2C_4H_4O_6$).

Die Entsäuerung des Weines wurde in 5 Stufen vorgenommen. Konzentration der hierzu benutzten wäßrigen Dikaliumtartratlösung:
= 0.6-molar = 1.67-litrig = 141.14 g $K_2C_4H_4O_6 + \frac{1}{2}H_2O$ in 1 l.

Die Bestimmung der $H^{\cdot}$-Ionen erfolgte nach der Zuckerinversionsmethode bei + 80° und bei + 90°. Bereitung der Inversionsflüssigkeit:
10 g Saccharose wurden in dem Versuchswein auf 100 ccm aufgelöst.

Versuchswein		100 ccm des Versuchsweines enthalten			Inversions-temperatur	Inversions-konstante	Umrechnungs-faktor	Säuregrad = mg-Ion $H^{\cdot}$ in 1 l
Nr.	Bezeichnung	$K_2C_4H_4O_6$-Lösung ccm	Wasser ccm	unvermischter Wein ccm				
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	unvermischter Wein	0	0	100	+ 80°	0.00620	−180.0	1.12
2	95 ccm Wein + 5 ccm Wasser	0	5	95	»	0.00619	»	1.11
3	Entsäuerung I	1	4	»	+ 90°	0.0124	67.6	0.836
4	» II	2	3	»	»	0.00986	»	0.666
5	» III	3	2	»	»	0.00814	»	0.550
6	» IV	4	1	»	»	0.00672	»	0.454
7	» V	5	0	»	»	0.00579	»	0.391

besser, als viele Menschen und insbesondere die gewerbsmäßigen Weinprüfer eine große Übung in der Feststellung und Beurteilung des Säurecharakters des Weines haben. Wie Th. Paul und Ad. Günther[1]) durch eingehende Versuche nachgewiesen haben, gelingt es den Säuregrad eines Weines durch Hinzufügen kleiner Mengen von weinsauren Salzen herabzusetzen. Ich habe diese Versuche jetzt wieder aufgenommen und es ist mir gelungen, den Wein durch Hinzufügen berechneter Mengen von Dinatrium- und Dikaliumtartrat nach Belieben stufenweise zu entsäuern, wie aus den Tabellen 1—4 hervorgeht. Die Entsäuerung, d. h. die Verminderung der im Wein enthaltenen Wasserstoffionen kommt dadurch zustande, daß ein Teil der $H^{\cdot}$-Ionen dazu verbraucht wird, um die mit den Salzzusätzen hinzukommenden sekundären Weinsäure-Ionen ($C_4H_4O_6''$-Ionen) in primäre Weinsäure-Ionen ($C_4H_5O_6'$-Ionen) überzu-

[1]) Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamt 29, 44 und 48 [1908].

Tabelle 3.

Abnahme des Säuregrades (H·-Ionen-Konzentration) von Pfalzwein (Deidesheimer-Kieselberg, Jahrgang 1912) bei Zusatz steigender Mengen von Dikaliumtartrat ($K_2C_4H_4O_6$).

Die Entsäuerung des Weines wurde in 5 Stufen vorgenommen. Konzentration der hierzu benutzten wäßrigen Dikaliumtartratlösung:

$= 0.6$-molar $= 1.67$-litrig $= 141.14$ g $K_2C_4H_4O_6 + {}^1/_2 H_2O$ in 1 l.

Die Bestimmung der H·-Ionen erfolgte nach der Zuckerinversionsmethode bei $+ 90^0$.

Bereitung der Inversionsflüssigkeit:

10 g Saccharose wurden in dem Versuchswein auf 100 ccm aufgelöst.

Versuchswein		100 ccm des Versuchsweines enthalten			Inversions-temperatur	Inversions-konstante	Umrechnungs-faktor	Säuregrad = mg-Ion H· in 1 l
Nr.	Bezeichnung	$K_2C_4H_4O_6$-Lösung ccm	Wasser ccm	unvermischter Wein ccm				
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	unvermischter Wein	0	0	100	$+ 90^0$	0.00904	67.6	0.611
2	95 ccm Wein + 5 ccm Wasser	0	5	95	»	0.00876	»	0.592
3	Entsäuerung I	1	4	»	»	0.00758	»	0.512
4	» II	2	3	»	»	0.00646	»	0.437
5	» III	3	2	»	»	0.00518	»	0.350
6	» IV	4	1	»	»	0.00461	»	0.311
7	» V	5	0	»	»	0.00367	»	0.248

führen. Der Zusatz der Tartrate erfolgt am besten durch Hinzufügen ihrer konzentrierten wäßrigen Lösung. Obgleich ein geringer Zusatz von Wasser zum Wein dessen Säuregrad so gut wie gar nicht beeinflußt, so ist es doch bei vergleichenden Geschmacksversuchen zweckmäßig, bei den verschiedenen Entsäuerungsstufen die gleiche Menge Wasser hinzuzufügen, und deshalb wurde bei den Versuchen in den Tabellen 1—4 das Volumen der für die verschiedenen Entsäuerungsstufen erforderlichen Tartratlösungen mit Wasser auf 5 ccm ergänzt. Bei der Geschmacksprüfung der auf diese Weise entsäuerten Weine stellte es sich heraus, daß es nicht gut angängig ist, ein anderes Salz als das Kaliumtartrat anzuwenden, da das Kaliumion in den Weinen bereits in erheblicher Menge vorhanden ist. Nimmt man, wie ich wiederholt versucht habe, die Entsäuerung mit Dinatriumtartrat vor, so wird durch den Eigengeschmack der hinzukommenden Natrium-Ionen ein Nebengeschmack im Weine erzeugt, der die Geschmacks-

Tabelle 4.

Abnahme des Säuregrades (H˙-Ionen-Konzentration) von Obermoseler Wein (Remicher, Jahrgang 1915) bei Zusatz steigender Mengen von Dikaliumtartrat ($K_2C_4H_4O_6$).

Die Entsäuerung des Weines wurde in 5 Stufen vorgenommen. *Konzentration* der hierzu benutzten wäßrigen Dikaliumtartratlösung:
= 0.6-molar = 1.67-litrig = 141.14 g $K_2C_4H_4O_6 + \frac{1}{2} H_2O$ in 1 l.

Die Bestimmung der H˙-Ionen erfolgte nach der Zuckerinversionsmethode bei + 90°.

Bereitung der Inversionsflüssigkeit:
10 g Saccharose wurden in dem Versuchswein auf 100 ccm aufgelöst.

Versuchswein		100 ccm des Versuchsweines enthalten			Inversions-temperatur	Inversions-konstante	Umrechnungs-faktor	Säuregrad = mg-Ion H˙ in 1 l
Nr.	Bezeichnung	$K_2C_4H_4O_6$-Lösung ccm	Wasser ccm	unvermischter Wein ccm				
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	unvermischter Wein	0	0	100	+ 90°	0.0217	67.6	1.47
2	95 ccm Wein + 5 ccm Wasser	0	5	95	»	0.0214	»	1.44
3	Entsäuerung I	1	4	»	»	0.0179	»	1.21
4	» II	2	3	»	»	0.0140	»	0.946
5	» III	3	2	»	»	0.0102	»	0.690
6	» IV	4	1	»	»	0.00890	»	0.601
7	» V	5	0	»	»	0.00677	»	0.457

prüfung sehr erschwert, ja vielfach ganz unmöglich macht. Man sieht hieraus, welch' große Rolle diese Nebengeschmacksempfindungen spielen, und es wird dadurch erklärlich, daß, abgesehen von den zu hohen Säuregraden, die mit verschiedenen organischen Säuren und anorganischen Säuren angestellten Versuche zu keinem befriedigenden Ergebnis führen konnten.

4. Vergleichende Geschmacksversuche.

Die Geschmacksversuche wurden in folgender Weise vorgenommen:

Beschaffung und Eigenschaften der zu den Versuchen benutzten Weine. Zunächst wurden je 40 Flaschen zweier naturreiner Weine (Thörnicher 1913er und Deidesheimer-Kieselberg 1912er) aus dem Münchener städtischen Ratskeller bezogen. Um ganz sicher zu sein, daß der Inhalt der Flaschen einer Weinsorte die gleiche Zusammensetzung hatte, was beim Abziehen des Weines vom Faß

infolge von Schichtenbildung nicht immer der Fall ist, wurde der Wein in einem Behälter gut durchgemischt und erst dann in die trocknen Flaschen gebracht. Außerdem wurde eine Versuchsreihe mit einem Obermosler Wein (Remicher 1915er) aus dem Keller der Weingroßhandlung Edmund Neuner & Co. angestellt.

Diese Weine hatten folgende Eigenschaften:

1. Der Thörnicher 1913er[1]) (Lieferant Joh. Lorenz in Thörnich a. d. Mosel, Großhandelspreis: 960 l = 1005 Mk.) ist ein kleiner saurer Moselwein (Säuregrad = 1.12 mg-Ion H˙ in 1 l) mit schönem, hervortretendem Bukett.

2. Der Deidesheimer-Kieselberg 1912er (Lieferant Heinrich Koch in Deidesheim i. d. Pfalz, Großhandelspreis: 1 l = 1 Mk.) ist ein kleiner Tischwein (Säuregrad = 0.611 mg-Ion H˙ in 1 l) mit mittelmäßigem, aber doch schönem Bukett.

3. Der Remicher 1915er von der Obermosel, südwestlich von Trier, ist ein kleiner, sehr saurer Wein (Säuregrad = 1.47 mg-Ion H˙ in 1 l) mit typischem Moselbukett.

Die stufenweise Entsäuerung wurde unmittelbar[2]) vor der Geschmacksprüfung in der Weise vorgenommen, daß die berechnete Menge der Dikaliumtartratlösung, deren Konzentration durch Vorversuche ermittelt worden war, in ein 100 ccm-Maßkölbchen einpipettiert und mit rein schmeckendem[3]) destilliertem Wasser auf 5 ccm ergänzt wurde. Dann wurde das Kölbchen mit der betreffenden Weinsorte auf 100 ccm aufgefüllt und das so erhaltene Gemisch, welches als »Versuchswein« bezeichnet werden soll, direkt in die Weingläser gegossen. Es ist durchaus nötig, daß die Prüfung von den betreffenden Persönlichkeiten in ihrer gewohnten Umgebung stattfindet. Kellermeister und Küfer nehmen diese Prüfung am besten in den Kellerräumen, Weinhändler und Weinprüfer in den Weinprobierstuben und Privatpersonen in ihren Wohnräumen vor. Auch

---

[1]) Dieser Wein ist in den Tabellen mit »Thörnicher II 1913er« bezeichnet, um ihn von dem zu früheren Versuchen benutzten »Thörnicher I 1913er« zu unterscheiden.

[2]) Bei den höheren Entsäuerungsstufen scheidet sich aus dem Wein meist etwas Weinstein infolge der Überschreitung seines Löslichkeitsproduktes ab, womit eine Änderung des Säuregrades verbunden ist. Da diese Abscheidung in der Regel erst nach geraumer Zeit beginnt und sehr langsam erfolgt, kann inzwischen die Geschmacksprobe ausgeführt werden.

[3]) Dem gewöhnlichen destillierten Wasser haftet meist ein unangenehmer sogenannter Blasengeschmack an, zu welchem ein aus den Aufbewahrungsgefäßen stammender dumpfer Geruch und Geschmack kommen. Es empfiehlt sich, zu deren Beseitigung das Wasser vorher durch frisch ausgeglühtes Holzkohlenpulver zu filtrieren.

hat man Sorge zu tragen, daß die zur Herstellung der Versuchsweine benutzten Geräte und Chemikalien völlig rein sind und keine Gerüche haben. Ferner sollen die damit betrauten Persönlichkeiten nicht mit Laboratoriumsmänteln oder -Anzügen bekleidet sein, weil durch deren Aussehen und Geruch das Urteilsvermögen der Versuchspersonen getrübt werden kann. Kurz, alle mit der Geschmacksprüfung verbundenen Manipulationen, wie auch die ganze Umgebung, müssen den Gewohnheiten der Zungensachverständigen entsprechen. Besonderer Wert ist darauf zu legen, daß die Versuchspersonen vorher nicht geraucht oder stark schmeckende Getränke oder Speisen zu sich genommen haben. Auch müssen sie sich vollständig wohl fühlen, keinen Katarrh haben und sich in seelischem Gleichgewicht befinden, also nicht mißgestimmt oder irgendwie erregt sein.

Da es sich bei diesen Geschmacksprüfungen um einen sehr subtilen physiologischen Vorgang handelt, können sonst leicht Fehler bei der Beurteilung vorkommen, und es ist leicht zu verstehen, daß auch trotz der Einhaltung aller dieser Vorsichtsmaßregeln kleine Abweichungen vorkommen. Bei den von uns angestellten Versuchen wurden die Geschmacksproben von folgenden Persönlichkeiten ausgeführt, denen ich auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank für ihre Mühewaltung ausspreche: 1. Städtischer Kellermeister Josef Kolb[1]), 2. Küfer Anton Kolb[2]), 3. Kgl. Weinkontrolleur Ad. Lentsch, 4. Weingroßhändler Kgl. Kommerzienrat Edmund Neuner, 5. Professor Dr. Th. Paul, 6. Geheimer Kanzleisekretär Nikolaus Rank, 7. Direktor Gg. Scherm.

5. Versuchsergebnisse.

Die Versuchsergebnisse sind in den Tabellen 5, 6 und 7 zusammengestellt. Obwohl in den 9 Versuchsreihen die Reihenfolge der nach dem Geschmack geordneten Versuchsweine nur zweimal vollständig der Reihenfolge ihrer Säuregrade entspricht — die Vertauschung der Versuchsweine 1 und 2 ist ohne Belang, da deren Säuregrade nur ganz wenig von einander abweichen —, so zeigen die Versuche doch ganz deutlich, daß der saure Geschmack der untersuchten Weine ihrem Säuregrad, d. h. der Konzentration der darin enthaltenen Wasserstoffionen ($H^{\cdot}$-Ionen) parallel läuft. Es handelt sich hierbei um Weine, bei denen außer dem Säuregrad im wesentlichen nur noch die Konzentrationen der primären und sekundären Weinsäureionen ($C_6H_5O_6{}'$- und $C_6H_4O_6{}''$-Ionen), der nicht dissoziierten Weinsäuremolekeln ($C_6H_6O_6$-Molekeln) und der Kaliumionen ($K^{\cdot}$-Ionen) veränderlich sind.

---

[1]) In den Tabellen bezeichnet als Kolb I.

[2]) In den Tabellen bezeichnet als Kolb II.

Tabelle 5.

Prüfung des sauren Geschmackes von Moselwein (Thörnicher II, Jahrgang 1913) auf den verschiedenen Entsäuerungsstufen.

Die Entsäuerung des Weines wurde durch steigenden Zusatz von Dikaliumtartrat ($K_2C_4H_4O_6$) in 5 Stufen vorgenommen.

Versuchswein		Säuregrad mg-Ion H· in 1 l	Reihenfolge, in der die 7 Versuchsweine von den prüfenden Personen nach ihrem sauren Geschmack angeordnet wurden				
Nr.	Bezeichnung		Kolb I	Lentsch	Paul	Rank	Scherm
1	2	3	4	5	6	7	8
1	unvermischter Wein	1.12	1	3	2	1	1
2	95 ccm Wein + 5 ccm Wasser	1.11	—	—	1	2	2
3	Entsäuerung I	0.836	4	1	3	5	4
4	» II	0.666	3	4	4	4	5
5	» III	0.550	5	5	5	3	3
6	» IV	0.454	6	6	6	6	6
7	» V	0.391	7	7	7	7	7

Tabelle 6.

Prüfung des sauren Geschmacks von Pfalzwein (Deidesheimer-Kieselberg, Jahrgang 1912) auf den verschiedenen Entsäuerungsstufen.

Die Entsäuerung des Weines wurde durch steigenden Zusatz von Dikaliumtartrat ($K_2C_4H_4O_6$) in 5 Stufen vorgenommen.

Versuchswein		Säuregrad mg-Ion H· in 1 l	Reihenfolge, in der die 7 Versuchsweine von den prüfenden Personen nach ihrem sauren Geschmack angeordnet wurden		
Nr.	Bezeichnung		Kolb I	Kolb II	Lentsch
1	2	3	4	5	6
1	unvermischter Wein	0.611	1	1	2
2	95 ccm Wein + 5 ccm Wasser	0 592	4	3	1
3	Entsäuerung I	0.512	2	4	3
4	» II	0.437	3	2	4
5	» III	0.350	5	5	5
6	» IV	0.311	6	6	6
7	» V	0.248	7	7	7[1]

[1]) Es bestanden bei der Geschmacksprüfung Zweifel, ob vielleicht 7 vor die 6 gestellt werden müßte.

Tabelle 7.
Prüfung des sauren Geschmacks von Obermoseler Wein (Remicher, Jahrgang 1915) auf den verschiedenen Entsäuerungsstufen.
Die Entsäuerung des Weines wurde durch steigenden Zusatz von Dikaliumtartrat ($K_2C_4H_4O_6$) in 5 Stufen vorgenommen.

Versuchswein		Säuregrad mg-Ion H˙ in 1 l	Reihenfolge, in der die 7 Versuchsweine von der prüfenden Person nach ihrem sauren Geschmack angeordnet wurden
Nr.	Bezeichnung		Neuner
1	2	3	4
1	unvermischter Wein	1.47	1
2	95 ccm Wein + 5 ccm Wasser	1.44	2
3	Entsäuerung I	1.21	4
4	» II	0.946	3
5	» III	0.690	5
6	» IV	0.601	6
7	» V	0.457	7

Obwohl infolge der Einschränkung der Fragestellung aus unseren Versuchen nur eine beschränkte Schlußfolgerung erwartet werden kann, so ist das Ergebnis für die Praxis doch insofern von Bedeutung, als es sich dort in erster Linie um die fortschreitenden Veränderungen des Säuregrades und des Säuregeschmackes derselben Weine während ihrer Entwicklung und bei der Entsäuerung nach den verschiedenen Methoden handelt. Hierbei ändert sich die Zusammensetzung des Weines im wesentlichen in einer bestimmten Richtung und innerhalb verhältnismäßig enger Grenzen.

Hierüber und inwieweit der saure Geschmack der Weine im allgemeinen außer vom Säuregrad auch von den übrigen darin gelösten Stoffen, namentlich vom Gehalt an Zucker, beeinflußt wird, darüber sollen noch weitere systematische Versuche an verschiedenartigen Weinen und künstlichen Gemischen angestellt werden [1]).

[1]) C. von der Heide und W. I. Baragiola haben in neuerer Zeit über einen sehr interessanten Fall berichtet, der beweist, daß auch bei verschiedenen Weinen der Säuregrad für den sauren Geschmack ausschlaggebend ist. Bei einer sorgfältig ausgeführten Kostprobe zweier vom Geisenheimer Fuchsberg stammenden Weine erwies sich der 1909er bedeutend saurer als der 1910er. Wider Erwarten ergab die chemische Untersuchung, daß der 1909er weniger titrierbare Säure enthielt, als der 1910er. Bei der Bestimmung des Säuregrades der Weine mit Hilfe der Rohrzuckerinversion stellte sich aber heraus, daß der 1909er einen höheren Säuregrad hatte, als der 1910er (Fr. 53, Heft 4 und 5).

Die Beantwortung der weitergehenden Fragen, in welcher Beziehung der saure Geschmack ganz allgemein zur Wasserstoffionen-Konzentration steht, und welche chemischen und physiologischen Vorgänge beim Zustandekommen der sauren Geschmacksempfindung mitwirken, kann erst erfolgen, wenn mehr Versuchsmaterial namentlich auch unter Berücksichtigung der starken anorganischen und organischen Säuren gesammelt sein wird. Auch läßt sich noch nicht entscheiden, inwieweit die eingangs erwähnte chemische Veränderung, von der die Stärke der sauren Geschmacksempfindung abhängt, durch die Wasserstoffionen katalytisch zustande gebracht wird, und inwieweit die Wasserstoffionen selbst an der Reaktion teilnehmen und durch sie verbraucht werden. Im vorliegenden Falle handelt es sich um ein sehr kompliziertes Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Säuren des Weines und ihren Salzen, so daß gegebenenfalls die verbrauchten $H^{\cdot}$-Ionen in unmeßbar kurzer Zeit infolge des sich neu herstellenden Gleichgewichtes ersetzt werden können. Immerhin dürften die vorliegenden Versuche zur Lösung dieser Fragen mit beitragen und den Weg zeigen, auf dem man zum Ziele gelangen kann.

Landhaus Klosterhof in Lorenzkirch bei Strehla (Elbe), am 13. August 1916.

Bei vorstehenden Versuchen hat mich mein Assistent Hr. Karl Mündler auf das Beste unterstützt, wofür ich ihm auch an dieser Stelle verbindlichst danke.

---

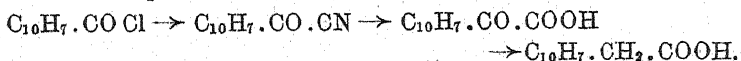
226. Fritz Mayer und Trudi Oppenheimer: Über Naphthyl-essigsäuren. (1. Abhandlung).

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität (Institut d. phys. Ver.) zu Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 5. August 1916.)

Von den beiden möglichen Naphthylessigsäuren ist die 1-Naphthylessigsäure erstmals von P. Boessneck[1]), die 2-Naphthylessigsäure von O. Blank[2]) beschrieben worden.

Zur Darstellung von 1-Naphthylessigsäure ging Boessneck[1]) aus von 1-Naphthoechlorid und verfuhr gemäß den Formelbildern:

$$C_{10}H_7.CO\,Cl \rightarrow C_{10}H_7.CO.CN \rightarrow C_{10}H_7.CO.COOH \rightarrow C_{10}H_7.CH_2.COOH.$$

[1]) B. 16, 641 [1883]. [2]) B. 29, 2373 [1896].

Nach ihm hat Willgerodt[1]) das Amid der gleichen Säure aus dem 1-Naphthylmethylketon, $C_{10}H_7.CO.CH_3$, durch Umsetzung dieses Ketons mit gelbem Schwefelammonium im Rohr erhalten. Dieser überaus mühsamen Methode haben sich auch Weitzenböck und Lieb[2]) zur Gewinnung der Säure bedient.

Zur Darstellung der 2-Naphthylessigsäure hat dagegen Blank[3]) 2-Methylnaphthalin chloriert und aus dem rohen Chlorid über das Cyanid durch Verseifung mit Salzsäure im Rohr die Säure mit einer Ausbeute von etwa 18%, auf Methylnaphthalin berechnet, erhalten. Des gleichen Weges hat sich T. Kikkoyi[4]) bedient, nur daß er von reinem Naphthylmethylbromid ausging. Dabei war die Ausbeute, allerdings nur auf das reine Bromid[5]) berechnet, schon fast theoretisch. Kurz darauf haben sich Weitzenböck und Lieb[6]) auch zur Darstellung dieser Säure des Willgerodtschen Verfahrens bedient und sie in geringer Ausbeute danach erhalten.

Die von diesen Forschern gemachte Angabe, daß 1-Methylnaphthalin nicht mehr käuflich zu haben sei, ist für die heutige Zeit unzutreffend. Deshalb haben wir versucht, ausgehend von 1- und 2-Methylnaphthalin über das Bromid und das Cyanid die beiden Säuren in besserer Ausbeute zu erhalten. Dies gelingt, wie unten beschrieben, ohne große Mühe und ohne besondere Vorsicht mit einer Ausbeute von 43—50% (auf Methyl-naphthalin berechnet), die sich ohne Zweifel noch weiter wird steigern lassen. Das von Blank bezw. von Kikkoyi angegebene Verseifen des Cyanides im Rohr mittels Salzsäure läßt sich noch durch Kochen mit Alkali im offenen Gefäß ersetzen. Damit werden die beiden Säuren leicht zugänglich. Aus diesem Grunde ist die Darstellung des von Weitzenböck und Lieb a. a. O. beschriebenen Benzphenanthrens, welches damals mit Rücksicht auf die schwierige Beschaffung des Ausgangsstoffes (der 2-Naphthylessigsäure) in zur Analyse unzureichender Menge erhalten worden ist und das unser Interesse erregt hat, erneut auf dieser breiteren Grundlage in Angriff genommen worden. Auch nach anderen Richtungen hin sind beide Säuren in den Kreis unserer Untersuchungen gezogen worden.

Bei dieser Gelegenheit haben wir die beiden Nitroabkömmlinge des 1- und 2-Methylnaphthalins, welche von R. Lesser[7]) zuletzt

---

[1]) J. pr. [2] 80, 183, 192 [1909].

[2]) M. 33, 231 [1912], hier auch über andere vergebliche Versuche zur bequemen Darstellung der Säure.

[3]) B. 29, 2373 [1896]. [4]) Bio. Z. 35, 71 [1911].

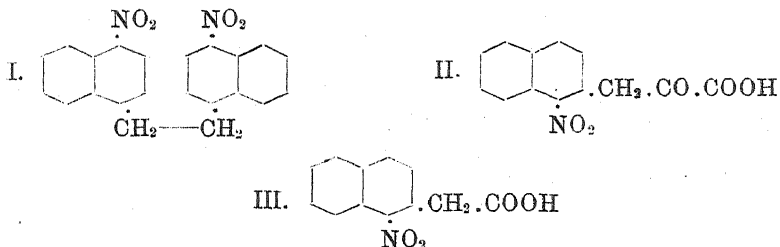
[5]) Vergl. W. Wislicenus und H. Wren, B. 38, 507, 509 [1905].

[6]) a. a. O. [7]) A. 402, 1 ff. [1913].

beschrieben worden sind, auf ihre Fähigkeit geprüft, sich mit Oxalsäureester bei Gegenwart von Natriumäthylat umzusetzen. Da das 1-Methylnaphthalin beim Nitrieren als Hauptprodukt 1-Methyl-4-nitronaphthalin, das 2-Methylnaphthalin 1-Nitro-2-methyl-naphthalin liefert, so hätten beide nach den Feststellungen Reisserts[1]) beim *o*- und *p*-Nitrotoluol die entsprechenden Nitronaphthylbrenztraubensäuren bilden müssen. Das 1-Methyl-4-nitro-naphthalin gibt nun einen sodaunlöslichen Körper, welchem nach den Analysen die Konstitution eines 4.4'-Dinitronaphthyl-1.1'-äthans (I.) zukommt. Auch vielfache Abänderung der Versuchsbedingungen war nicht imstande an diesem Ergebnis etwas zu ändern. Schon Reissert hat derartige Abweichungen beobachtet.

I. NO_2 NO_2 (two naphthalene rings) CH_2—CH_2

II. (naphthalene ring) $.CH_2.CO.COOH$, NO_2

III. (naphthalene ring) $.CH_2.COOH$, NO_2

Das 1-Nitro-2-methyl-naphthalin liefert dagegen in guter Ausbeute die 1-Nitro-naphthyl-2-brenztraubensäure (II.), welche durch oxydierende Mittel in reichlichen Mengen in 1-Nitro-naphthyl-2-essigsäure (III.) übergeht. Mit der Untersuchung der Nitronaphthyl-brenztraubensäure und der Nitronaphthyl-essigsäure sind wir beschäftigt.

Beschreibung der Versuche.

1-Naphthyl-essigsäure, $C_{10}H_7(CH_2.COOH)^1$.

28.4 g 1-Methylnaphthalin ($^2/_{10}$ Mol.) wurden in einem mit eingeschliffenem Tropftrichter versehenen Fraktionierkolben, dessen seitliches Ansatzrohr nach oben gerichtet und mit einem kleinen Kühler verbunden war, auf eine Badtemperatur von 195—200° gebracht. Durch die fein ausgezogene Spitze des Tropftrichters ließ man 32 g Brom ($^4/_{10}$ Mol.) = etwa 12 ccm Brom in 1—2 Stunden zutropfen[2]). Nach Beendigung der Umsetzung wurde die noch heiße Flüssigkeit durch einen Luftstrom von den Resten des gebildeten Bromwasserstoffs befreit und sofort in eine Lösung von 15 g Natriumcyanid ($^3/_{10}$ Mol.) in 200 ccm Alkohol (96 %) und 34 ccm Wasser eingegossen.

---

[1]) B. 30, 1030 [1897].

[2]) Vergl. J. Schmidlin und P. Massini, B. 42, 2389 [1909].

Man ließ einige Stunden kochen, destillierte den Alkohol möglichst vollständig ab, nahm das gebildete Cyanid in Äther auf, trennte vom wäßrigen Anteil und befreite das Cyanid wieder vom Äther. Sodann wurde mit einer Lösung von 38 g Kali in 100 ccm Wasser 6 Stunden verseift unter allmählicher Zugabe von etwa 20 ccm 30-prozentigem Wasserstoffsuperoxyd, die Flüssigkeit von unverseiftem Öl abgegossen, mit Tierkohle aufgekocht und nach dem Filtrieren mit Salzsäure gefällt. Man erhält so 17 g (etwa 49 %) 1-Naphthylessigsäure, welche nach einmaligem Umkrystallisieren den richtigen Schmelzpunkt zeigt.

2-Naphthyl-essigsäure, $C_{10}H_7(CH_2.COOH)^2$.

Die Darstellung dieser Säure unterscheidet sich von der isomeren Säure nur dadurch, daß man die Bromierung bei 215—225° vor sich gehen läßt. Ausbeute etwa 16 g = 43 %.

4.4'-Dinitro-naphthyl-1.1'-äthan (I).

0.77 g Natrium (1/30 Mol.) wurden in 10 g absolutem Alkohol gelöst und nach dem Erkalten mit 4.9 g Oxalsäurediäthylester (1/30 Mol.) versetzt und dann mit 6.2 g (1/30 Mol.) 1-Methyl-4-nitro-naphthalin, nach der Vorschrift von Lesser erhalten, am Rückflußkühler 15 Minuten erhitzt. Die Masse färbte sich rot und wurde unter guter Kühlung mit Wasser zersetzt. Der ausfallende feste Körper wurde von der noch rot gefärbten Mutterlauge getrennt. Die Mutterlauge wurde angesäuert, es fielen jedoch nur wenige Flocken aus.

Der feste Körper (mit einer Rohausbeute von 6.5 g) ließ sich aus Chlorbenzol umlösen und krystallisiert in braungelben bis roten Nadeln vom Schmp. 257° unter vorherigem Erweichen bei 247°.

4.643 mg Sbst.: 12.115 mg CO_2, 1.77 mg H_2O. — 4.386 mg Sbst.: 11.465 mg CO_2, 1.70 mg H_2O. — 0.1289 g 8.4 ccm N (21°, 748 mm).

$C_{22}H_{16}O_4N_2$ (372.15). Ber. C 70.93, H 4.33, N 7.52.
Gef. » 71.16, 71.29, » 4.27, 4.34, » 7.43.

1-Nitro-naphthyl-2-brenztraubensäure (II.).

2.3 g Natrium (1/10 Mol.) wurden in 23 g absolutem Alkohol gelöst und nach dem Erkalten mit 7.4 g Oxalester 1/20 Mol.) versetzt. Dazu gab man 9.3 g 2-Methyl-1-nitro-naphthalin (1/20 Mol.), dargestellt nach Lesser, und erhitzte wiederum 15 Minuten am Rückflußkühler. War der Versuch gut geleitet, so fiel hier beim Verdünnen mit Wasser nur wenig aus, das sich zudem meist nach Zusatz einiger Tropfen Natronlauge wieder löste. Die filtrierte und mit Tierkohle in der Kälte behandelte Lösung ließ beim Ansäuern etwa 5.5—6 g Rohsäure fallen. Diese wurde getrocknet und aus Eisessig mehrfach umgelöst.

Der Schmelzpunkt liegt bei 206°, unter beginnender Zersetzung bei 197°. Die Säure färbt sich mit Eisenchloridlösung grün und bildet die bekannten rotbraunen Lösungen mit Alkali. Sie besteht aus fast schwefelgelben Krystallen.

0.1256 g Sbst.: 0.2762 g CO_2, 0.0426 g H_2O. — 0.1673 g Sbst.: 7.4 ccm N (23°, 759 mm).

$C_{13}H_9O_5N$ (259.08). Ber. C 60 21, H 3.50, C 5.41.
Gef. » 59.97, » 3.79, » 5.09.

Der Methylester, entstanden aus der Säure durch Kochen mit Methylalkohol mit einigen Tropfen Schwefelsäure, schmilzt bei 130° und bildet braungelbe Krystalle.

0.1287 g Sbst.: 0.2912 g CO_2, 0.0507 g H_2O. — 0.1730 g Sbst.: 7.8 ccm N (24°, 760 mm).

$C_{14}H_{11}O_5N$ (263.1). Ber. C 61.54, H 4.06, N 5.3.
Gef. » 61.71, » 4.41, » 5.18.

1-Nitro-naphthyl-2-essigsäure (III.).

Rohe Nitronaphthylbrenztraubensäure wurde in der 20-fachen Menge 2-prozentiger Natronlauge gelöst und solange unter Rühren allmählich mit 30-prozentigem Wasserstoffsuperoxyd versetzt, bis die Farbe nicht mehr abnahm. Sodann fällt man mit Mineralsäure und löst aus Alkohol unter Wasserzusatz um. Die Säure bildet schwach gelbgefärbte Krystalle und läßt sich aus Methylalkohol gut umlösen. Der Schmelzpunkt liegt bei 206—207°, unter Erweichen bei 198°.

0.1930 g Sbst.: 0.4430 g CO_2, 0.0680 g H_2O. — 0.2086 g Sbst.: 11 ccm N (21°, 754 mm).

$C_{12}H_9O_4N$ (231.08). Ber. C 62.31, H 3.92, N 6.04.
Gef. » 62.60, » 3.94, » 6.07.

Der Methylester, entstanden aus der Säure durch Kochen mit Methylalkohol und einigen Tropfen Schwefelsäure, schmilzt bei 94—95° und bildet graue, undeutliche Krystalle.

0.1696 g Sbst.: 0.3961 g CO_2, 0.0735 g H_2O.

$C_{13}H_{11}O_4N$ (245.1). Ber. C 63.64, H 4.52.
Gef. » 63.69, » 4.85.

227. Siegfried Skraup: Über Vitalfärbung mit einfachsten Farbstoffen und ihre Fixierung.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 1. August 1916.)

Einer häufigeren Anwendungsmöglichkeit der Vitalfärbung, d. h. der differenten Färbung von Protoplasmateilen lebender Organismen, die zur Untersuchung vieler biologischer und morphologischer Probleme von größter Bedeutung wäre, standen bisher wohl hauptsächlich zwei Umstände hindernd entgegen. Es zeigte nämlich eine große Zahl von Beobachtungen, namentlich an Einzelligen, daß bei dem natürlichen oder durch Gifte (Fixierungsmittel), wie Alkohol u. a., bewirkten Absterben vital gefärbter Objekte, das zur Fixierung und Überführung in Dauerpräparate nötig ist, die differente Färbung struktureller Plasmateile in eine diffuse der ganzen Zelle überging und schließlich mehr oder minder vollständig auswaschbar war. Von Versuchen, in denen das vermieden wurde, dürften nur die Konservierung der Methylenblau-Nervenfärbung von Ehrlich[1]) und die daran geknüpften Untersuchungen sowie die Fixierungen mit Formaldehyd der Goldmannschen Arbeiten[2]) allgemein bekannt geworden sein, und gelegentliche Beobachtungen andrer Autoren[3]), die zum Teil erst während dieser Arbeit aufgefunden wurden, haben die prinzipielle Bedeutung der Fixierungsmöglichkeit so wenig zum Bewußtsein der mikroskopisch arbeitenden Biologen gebracht, daß sich in deren wichtigstem Handbuch, der »Enzyklopädie der mikroskopischen Technik«[4]), im Artikel »Vitale Färbung« Fischel dahin äußert, daß die Resultate mit den verschiedensten empfohlenen Fixierungsmitteln durchaus unbefriedigende sind, und es vielleicht von vornherein als aussichtslos zu bezeichnen sei, nach einer dauernden Fixierung für Vitalfärbung zu suchen.

Bei seinen Arbeiten »Über den Bau des Plasmas der niedersten Tiere«[5]) fand nun P. Vonwiller im hiesigen Anatomischen Institut, daß sich die mit Neutralrot (I.), Methylenblau (II.), Brillantcresylblau (III.) und Bismarckbraun (IV.) an Protisten (Amöben, Paramäcien und besonders an Actinosphärien) erzielten Vitalfärbungen mit

---

[1]) Deutsche med. Wochenschrift 1886, Heft 4; Biologisches Centralblatt 6, 214 [1887].

[2]) Beiträge zur klin. Chirurgie 64, 192 [1909]; 78, 1 [1912].

[3]) Przemicky, Biol. Centralblatt 14, 620 [1894]; 17, 321, 353 [1897]. Golovin, Zeitschr. f. wiss. Mikroskopie 19, 176 [1902]. Colombo, Zeitschrift f. wiss. Mikroskopie 20, 282 [1903]

[4]) 2. Auflage, Berlin-Wien 1910, S. 597. [5]) Noch nicht veröffentlicht.

Sublimat fixieren und zum Teil in ganz üblicher Weise in Dauerpräparate überführen ließen.

N
CH_3 .
H_2N . . $N(CH_3)_2$
N
I.

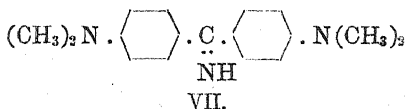
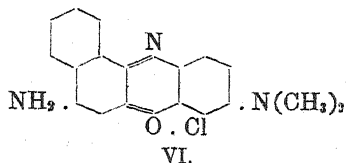
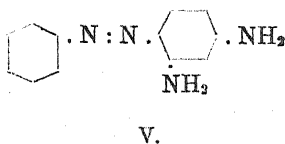
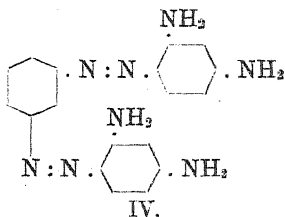
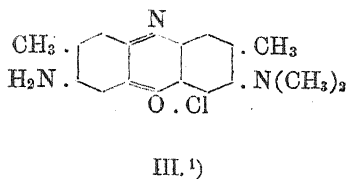
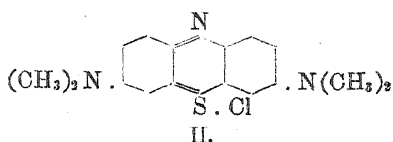
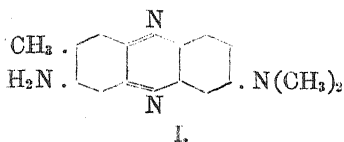
N
$(CH_3)_2N$ . . $N(CH_3)_2$
S . Cl
II.

N
CH_3 . . CH_3
H_2N . . $N(CH_3)_2$
O . Cl
III.[1])

NH_2
. N : N . . NH_2
NH_2
N : N . . NH_2
IV.

. N : N . . NH_2
NH_2
V.

N
NH_2 . . $N(CH_3)_2$
O . Cl
VI.

$(CH_3)_2N$ . . C . . $N(CH_3)_2$
NH
VII.

Die weitgehende morphologische Ähnlichkeit der Färbungen und anderseits die große konstitutive Verschiedenheit des Bismarckbrauns (IV.) von den unter einander ja näher verwandten Phenazin-, Thiazin- und Oxazinderivaten (I.—III.) führte mich zur Vermutung, daß es das einzige gemeinsame Konstitutionselement, die NH_2-Gruppe (bezw. $N(CH_3)_2$-Gruppe) sei, welches die gleichartige Reaktion mit dem Sublimat bedingte, zumal die bekannte leichte Bildung von Quecksilber-Stickstoff-Verbindungen das Entstehen schwer löslicher Additions- und besonders komplexer Substitutionsprodukte wahrscheinlich machte. Es wurde nun festgestellt[2]), daß sich auch die mit Nilblau (VI.), Chrysoidin (V.), Auramin (VII.), *p*-Dimethylamino-azobenzol (X.), Anilingelb (Amido-azobenzol) (IX.) und einer Reihe anderer amidierter Farbstoffe (XI.—XIV.) erzielten Vitalfärbungen, über

---

[1]) Der amidierte Kern bei technischen Produkten wechselnd (z. B. durch den Benzylrest) substituiert; verwendet wurde Brillantcresylblau Grübler.

[2]) Ich verdanke die Ausführung der mikroskopischen Versuche der Liebenswürdigkeit von Hrn. Dr. P. Vonwiller, der über die morphologischen Ergebnisse dieser Untersuchung besonders berichten wird.

die ich weiter unten noch in andrem Zusammenhang berichte, gleichfalls mit Sublimat fixieren lassen. Diese Methode ist also prinzipiell auf alle »basischen« Farbstoffe anwendbar; da mich eine Anzahl andrer Fragen zunächst mehr interessierte, wurde die Reihe der darauf geprüften Amidoverbindungen zurzeit nicht vergrößert.

Bei der riesigen Zahl bekannter Amin-Quecksilberverbindungen [1]) ist es einigermaßen auffällig, daß analoge Verbindungen mit Farbstoffkomponenten offenbar noch nicht beschrieben sind. Ein eingehenderes Studium derselben dürfte bei den bekannten unübersichtlichen Verhältnissen und Reaktionen der hierher gehörigen Substanzen kaum von besonderem Interesse sein, und so habe ich mich auch damit begnügt, durch Reagensglasversuche das Verhalten einiger Farbstoffe gegen Neßlers Reagens, gesättigte Quecksilberchloridlösung und Quecksilberchlorid-Kochsalz-Lösung (der Zusammensetzung Na_2HgCl_4 entsprechend) zu prüfen. Starke Niederschläge liefern so außer den zu genannten Vitalfärbungen verwendeten Farbstoffen z. B. noch Krystallviolett, Safranin, Thionin. Ein Unterschied im Verhalten gegen Quecksilberchlorid allein und gegen Sublimat-Kochsalz-Lösung trat bei diesen nicht auf; deutlich ist ein solcher wahrzunehmen, z. B. bei Brillantcresylblau und Nilblau, die mit Quecksilberchlorid allein keinen, mit der Natrium-Quecksilberchloridlösung starken Niederschlag geben. Dieser Unterschied konnte nicht etwa durch die aussalzende Wirkung des Natriumchlorids bedingt sein, da selbst eine konzentrierte Lösung desselben auf den Farbstoff fast ohne Wirkung ist, während eine noch sehr stark verdünnte Sublimat-Kochsalz-Lösung den Niederschlag erzeugt. Von Wichtigkeit war dann weiter, die Möglichkeit auszuschließen, daß das in diesen Lösungen stets vorhandene zweiwertige $HgCl_4''$-Ion auf das positiv-elektrische Farbstoffkolloid koagulierend wirke. In diesem Falle müßte die zur Fällung nötige Menge der Quecksilberlösung sehr gering sein und in keinem stöchiometrischen Verhältnis zur vorhandenen Farbstoffmenge stehen. Nun wurden aber zur Fällung von 0.20 g Nilblauchlorid (VI.) in ca. 50 ccm Wasser 7.0 ccm einer Sublimat-Kochsalz-Lösung verbraucht, die nach einer Gehaltsbestimmung 0.0633 g Hg enthielt. Somit sind auf 1 Mol. des Farbstoffs $C_{18}H_{16}ON_3Cl$ gebraucht worden 0.516 Atome Hg, was genügend genau einem Verhältnis von 1 Mol. $HgCl_2$ auf 2 Amidogruppen im Farbstoffkomplex entspricht und auf eine Verbindung vom Typ des schmelzbaren Präzipitates, $2NH_3, HgCl_2$, deutet. Gegen die Annahme einer Anionwirkung spricht auch der Umstand, daß Oxalat-,

[1]) Siehe Gmelin-Kraut, Handbuch der anorgan. Chemie, V, 2. Abt. S. 879ff.

Tartrat- oder Phosphatlösungen trotz ihrer mehrwertigen Anionen keine Fällung liefern.

Den überwiegend größten Teil der »sauren« Farbstoffe bilden Phenolderivate, für die eine allgemeine leichte Überführbarkeit in schwer lösliche Komplexe kaum möglich erscheint. Daß indessen die Bildung von Schwermetallphenolaten (Lacken) auch ohne Komplexbildung zur Fixierung einer Vitalfärbung genügt, zeigen Versuche mit Pigmentbraun (Naphthalin-azo-α-naphthol XVII.) und Benzol-azo-α-naphthol (XVI.), die sich mit Bleiacetat fixieren ließen und absichtlich gewählt wurden, da die Bildung von cyclischen Metalllacken [1]) (wie z. B. beim Alizarin) hier wohl als ausgeschlossen gelten darf, die einen der Fixierung von vornherein günstigen Spezialfall darstellen würde. Prinzipiell ist somit jede Vitalfärbung fixierbar, sobald das gewählte Fixationsmittel mit dem Farbstoff eine möglichst schwer lösliche Verbindung erzeugt. Wie weit sich dabei der störende Einfluß der in so zahlreichen Farbstoffen vorhandenen Sulfogruppe paralysieren läßt, möchte ich einer weiteren Veröffentlichung vorbehalten.

Der zweite Umstand, der eine vielseitigere systematische Anwendung der Vitalfärbung hinderte, ist die geringe Kenntnis irgendwelcher Kriterien darüber, welchen chemischen Bau ein Farbstoff besitzen müsse, um vitalfärbend zu sein. Es sind zwar recht spezielle Ansichten hierüber schon geäußert worden [2]), doch hat die fast ausschließliche Benutzung der üblichen, technisch verwendeten Farbstoffe kein schrittweises, methodisches Variieren des Versuchsmaterials gestattet, so daß die Folgerungen vielfach nur in erster Annäherung richtig sein können. Zudem wurde ein wesentlicher Faktor erst aufgeklärt durch die wichtigen Arbeiten von Höber [3]), Küster [4]) und besonders von Ruhland [5]) sowie von Goldmann (l. c.) und anderen [6]), aus denen hervorgeht, daß für die Farbstoffaufnahme der physikalische (z. B. Kolloid-) Zustand der Farbstoffe grundlegende Bedeutung hat. Das Problem, von welcher chemischen Konstitution nun dieser erforderliche Zustand bedingt ist, wurde bisher kaum be-

---

[1]) Vergl. Pfeiffer, A. **398**, 138 [1913].

[2]) Fischel, Anatom. Hefte **52/53** [1901], zitiert von Schulemann, Arch. f. mikr. Anatomie **79**, 223 [1912].

[3]) Bio. Z. **11**, 105 [1908]; **20**, 56 [1909].

[4]) Jahrb. f. wiss. Botanik **50**, 261.

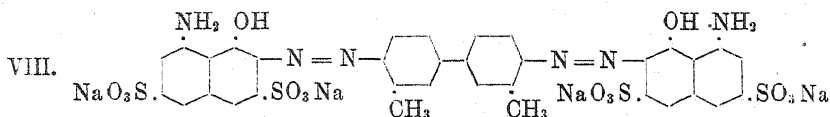
[5]) Jahrb. f. wiss. Botanik **51**, 376.

[6]) Eine gute Übersicht über die erhaltenen Resultate findet sich in Höber, Physikalische Chemie der Zelle und Gewebe. 4. Aufl., Leipzig-Berlin 1914.

rührt. Eine gelegentliche Andeutung dieses Zusammenhanges zwischen Kolloidzustand und chemischem Bau findet sich bei Teague und Buxton[1]), die den viel geringeren Dispersitätsgrad des Nilblaues gegenüber dem des Methylenblaues auf den Unterschied des Oxazin- und Thiazinringes zurückführen wollen. An willkürlichen Modifikationen im Bau von Vitalfarbstoffen hat es trotzdem nicht gefehlt. Die chemotherapeutischen Arbeiten von Ehrlich, Mesnil und Nicolle[2]) gehören hierher; in einer größeren Arbeit über Vitalfärbungsvermögen und chemische Konstitution hat W. Schulemann[3]) eine Reihe von Benzidinderivaten und Verwandten des Trypanblaus (VIII.),

NH_2 OH — OH NH_2

VIII. $NaO_3S.$[ ][ ]$.SO_3Na$ —N=N—[ ]—[ ]—N=N— $NaO_3S.$[ ][ ]$.SO_3Na$

CH_3 CH_3

untersucht, doch ist es einleuchtend, daß die konstitutiven Einflüsse bei dem komplizierten Ausgangsmaterial in ihren Einzelfaktoren wenig klar geworden sind. Völlig unverständlich erscheint mir die Angabe von Przemicky (l. c.), der Actinosphärien, Paramäcien u. a. mit Neutralrot, Nilblau, Methylenblau färbte und mit »durch Einführung verschiedener organisch-chemischer Stoffe, die auch als Bestandteile des Kerns und des Protoplasmas bekannt sind, modifizierten« Farben. Die Angaben von Schulemann[4]), der »durch Änderung des Lösungszustandes negative Farben zu positiven gemacht« hat, sind bisher ohne den Beleg publizierter Versuche geblieben, so daß nicht einmal zu ersehen ist, ob es sich dabei um konstitutive Änderung, d. h. die Wahl anderer Farbstoffe, oder etwa Dispersitätsänderungen durch Zusätze oder dergleichen, wie sie unten beschrieben sind, handelt.

Entgegen den Ansichten von einem notwendig komplizierten Bau der Vitalfarbstoffe sei hier betont, daß auch die einfachsten Farbstoffe bei Protisten vitalfärbend sind, was um so wichtiger erscheint, als so an möglichst übersichtlichem Material die Einflüsse der konstitutionellen und physikalischen Faktoren zu prüfen sind.

Zur Methodik der Versuche sei hier bemerkt, daß ausschließlich die Färbungen an Protisten untersucht wurden, um auch die möglichst einfachen

---

[1]) Ph. Ch. **60**, 480 [1907].

[2]) Annales de l'institut Pasteur **20**, Nr. 6/7.

[3]) Parallelpublikationen im Ar. **250**, 252 [1912] und in der Zeitschr. f. exp. Pathologie u. Therapie **11**, 306 [1912]. Vergl. auch C. **1913**, II, 1697.

[4]) Jahresbericht der schlesischen Ges. f. vaterländ. Kultur **1913**.

Organismen zu verwenden. Einzelversuche wurden mit Actinosphärien, Amöben, Pelomyxen gemacht, alle irgendwie vergleichenden Versuche natürlich mit derselben Art, hauptsächlich mit Paramäcien der gleichen Kultur und (seltener) Opalinen, häufig waren auch Parallelversuche mit verschiedenen Arten. Die Lösungen der Amidoverbindungen wurden so angesetzt, daß 1 Tl. krystallisierten Hydrochlorids in 100 Tln. Wasser erwärmt, nach völligem Erkalten einige Stunden stehen gelassen und von der hydrolytisch abgeschiedenen Base filtriert wurde. Eine geringe Verschiedenheit in der Menge derselben blieb so unberücksichtigt, was um so weniger ins Gewicht fällt, als zur Färbung ja nur eine bakteriologische Platinöse bis ca. 1 Tropfen Farbstofflösung auf 2 ccm Wasser verwendet werden, so daß völlige Äquivalenz unnötig ist. Die Diffusionsfähigkeit der Farbstoffe wurde gemessen durch Überschichten einer 2—2$^1/_2$-prozentigen Gelatinegallerte (bei Vergleichsversuchen stets gleichzeitig hergestellt und verwendet, doch erwies sich diese Vorsicht als unnötig) im Reagensglas mit 2 ccm der Farbstofflösungen. Nach 24 Stdn. wurde die letzte noch erkennbare Färbungszone markiert und der Abstand vom Meniscus gemessen. Trotz der schwachen Färbung sind die Diffusionsstrecken auf $^1/_2$—1 mm genau reproduzierbar und gut vergleichbar; das Alter der Gallerte zwischen 4 und 14 Tagen nach der Herstellung oder der Konzentrationswechsel von 2 zu 2$^1/_2$ % erwies sich als gleichgültig. Im Steighöhenversuch in Filtrierpapierstreifen[1]) zeigten sich die Farbstoffe, wie zu erwarten, als ausgesprochen positiv elektrisch.

Nach bekannten theoretischen Anschauungen ist eine Kombination einer sog. chromophoren mit einer auxochromen Gruppe genügend, einer Substanz Farbstoffcharakter zu verleihen. Unter den bisher als vitalfärbend bekannten Farbstoffen sind Monoazofarben wenig verwendet worden, doch ließ das ausgeprägte Vitalfärbungsvermögen und die leichte Fixierbarkeit des Chrysoidins (V.), das noch zwei auxochrome Gruppen enthält, die Hoffnung zu, selbst mit dem einfachsten Farbstoff, dem Aminoazobenzol oder Anilingelb (IX.), eine vitale Färbung zu erreichen, und in der Tat ist dies, wenn auch mit einer kleinen Einschränkung, der Fall. Brachte man nämlich Paramäcien in eine Lösung von Anilingelb, so wurde das ganze Tier gleichmäßig hellgelb ohne differente Färbung einzelner Protoplasmateile, und die Vermutung war naheliegend, daß die zu große Diffusibilität der Farbe eine Speicherung in einzelnen Partien hinderte. Diese Störung war dann dadurch einigermaßen zu beseitigen, daß das positive (s. o.) Kolloid durch Zusatz ein- oder besonders mehrwertiger Anionen einen geringeren Dispersitätsgrad und damit geringere Diffusionsfähigkeit erhalten mußte. Zum Versuch wurden gleiche Volumina Farblösung mit 1-prozentigen Lösungen von neu-

[1]) Siehe Ruhland, l. c. — Teague und Buxton, l. c. — Goppelsröder, Koll.-Zeitschr. 5 u. 6 [1910]. — Pelet-Jolivet, Die Theorie des Färbeprozesses, Dresden 1910, S. 120.

tralem Kaliumoxalat, Seignettesalz, primärem Kaliumphosphat (das sekundäre fällt bereits die freie Farbbase) gemischt; die erhaltenen Diffusionstrecken waren bei

Anilingelb + Wasser (Kontrolle)	Anilingelb + Oxalat	Anilingelb + Tartrat	Anilingelb + Phosphat
17 mm	17 mm	14 mm	12 mm.

Ebenso verringert Natriumcarbonat-Zusatz (durch Carbonat- oder Hydroxylionwirkung) die Diffusionsfähigkeit merklich, und es ergab sich auch im Färbungsversuch, daß nun eine leichte Differenzierung der Färbung eingetreten war, was bei Seignettesalz- oder Natriumcarbonat-Zusatz festgestellt wurde.

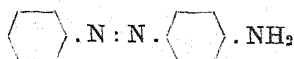
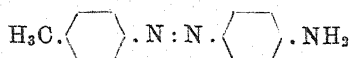
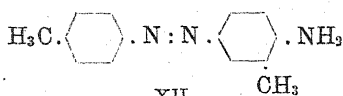
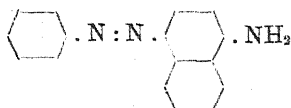
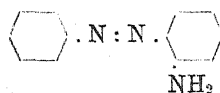
Dieser einen Möglichkeit, den für die Vitalfärbung so generell wichtigen [1]) Dispersitätsgrad eines Farbstoffs durch physikalisch wirkende Zusätze willkürlich zu variieren, steht die zweite gegenüber, durch Konstitutionsänderung einen solchen Einfluß auszuüben, die naturgemäß durch größere Vielseitigkeit und radikalere Eingriffe in das Farbstoffmolekül größere Differenzen im physikalischen Verhalten zu erreichen gestattet. Zu den weiteren Versuchen wurden nun herangezogen *p*-Dimethylamino-azobenzol (X.), *p*-Toluol-azo-anilin [2]) (XI.), *p*-Toluol-azo-*o*-toluidin [3]) (XII.), das sogenannte Naphthylaminrot, Benzolazo-α-naphthylamin [4]) (XIII.) und *o*-Amino-azobenzol [5]) (XIV.).

$C_6H_5.N:N.C_6H_4.NH_2$ IX.

$C_6H_5.N:N.C_6H_4.N(CH_3)_2$ X.

$H_3C.C_6H_4.N:N.C_6H_4.NH_2$ XI.

$H_3C.C_6H_4.N:N.C_6H_3(CH_3).NH_2$ XII.

$C_6H_5.N:N.C_{10}H_6.NH_2$ XIII.

$C_6H_5.N:N.C_6H_4(NH_2)$ XIV.

[1]) Außer der oben zitierten Literatur auch v. Möllendorf, Anat. Hefte 159, 80 [1915].

[2]) Dargestellt nach B. 10, 666 [1877].

[3]) Dargestellt nach Nietzki, B. 10, 665 [1877] und Michaelis und Erdmann, B. 28, 2196 [1895].

[4]) Dargestellt nach Bamberger und Schieffelin, B. 22, 1381 [1889].

[5]) Dargestellt nach F. H. Witt, B. 45, 2380 [1912]. Die Reduktion des Benzoyl-*o*-nitranilins nach der hier gegebenen Vorschrift mit 5-prozentiger Essigsäure gab mir das Ausgangsprodukt unverändert zurück, dagegen gelingt sie glatt mit 50-prozentiger Essigsäure.

Die Diffusionsstrecken waren für

IX.	X.	XI.	XII.	XIII.	XIV.
20	11	16	14	7	12 mm.

Sie sind nur als Vergleichswerte zu betrachten, da bei IX.—XII. und XIV. eine geringe (fast gleiche) Quellung der Gallerte zu beobachten war; diese dürfte der Wirkung der vorhandenen Salzsäure zuzuschreiben sein, deren quellungsbefördernden Einfluß beim Naphthylaminrot (XIII.) dessen geringerer Dispersitätsgrad paralysiert; kommt doch nach Traube[1]) hochkolloiden Farbstoffen merklich entquellende Wirkung zu. Die Mehrzahl obiger Farben gehört aber nach der Aufstellung von Teague und Buxton (l. c. S. 479) zu den wenig kolloiden, als Grenze etwa das »mäßig kolloide« Neutralrot mit der Diffusionsstrecke 14 betrachtet. Für ebenda als wenig kolloid bezeichnete Farbstoffe fand ich die Diffusionsstrecken: Methylenblau 18, Safranin 20, Chrysoidin 25, Bismarckbraun 16 und Eosin 19 mm.

Der geringeren Diffusionsfähigkeit entsprechend war bei diesen Farbstoffen auch die Differenzierung der Vitalfärbung deutlicher als beim Anilingelb, und besonders das Naphthylaminrot (das übrigens zuerst herangezogen wurde, als sich Anilingelb zu diffusibel erwies), ist praktisch recht brauchbar gewesen, besonders bei Actinosphärien, wo zahlreiche Entoplasmakörner schön rot gefärbt werden. Während Anilingelb (IX.), wie schon erwähnt, für sich allein nur eine diffuse Färbung liefert, ist die Differenzierung der Färbung mit Dimethylamino-azobenzol (X.) etwas deutlicher. Die Einführung einer Methylgruppe in den Kern (Farbstoff XI.) übte einen noch günstigeren, merklich differenzierenden Einfluß auf die Vitalfärbung aus, namentlich die Entoplasmakörner von Paramäcien traten mit diesem Stoff leuchtend gelb gefärbt auf. Sehr interessant ist nun die starke physiologische Wirkung einer weiteren Methylgruppe, die sich beim *p*-Toluol-azo-*o*-toluidin (XII.) in *ortho*-Stellung zur Aminogruppe befindet. Diese Substanz tötete nämlich, in gleicher Konzentration (1 Tropfen auf ca. 2 ccm Wasser) wie Farbstoff XI. angewandt, die Paramäcien in etwa $^3/_4$ Stdn., während dieser stundenlang ohne Schädigung ertragen wird. Eine, natürlich entsprechend schwache, Färbung läßt sich mit Farbstoff XII. in geringeren Konzentrationen erzielen. Trotz der beträchtlich helleren Farbe der sauren Lösung des *o*-Amino-azobenzols (XIV.) der des *p*-Amino-azobenzols (IX.) gegenüber ist jenes für die Vitalfärbung dem letzteren wesentlich überlegen. Auch an diesem Beispiel ergibt sich somit der begünstigende Einfluß der Dispersitätsverringerung.

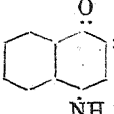
Die Färbungen mit allen diesen Stoffen lassen sich mit Sublimat-Kochsalz-Lösung fixieren, und daraus ist noch ein bedeutungsvoller

---

[1]) B. 48, 938 [1915].

Schluß auf die Bindungsart der Farbe am Protoplasma zu ziehen. Denn die hier verwendeten Substanzen enthalten je nur eine Aminogruppe, und diese erweist sich im gefärbten Objekt noch als frei für die Reaktion mit dem Quecksilbersalz. Als »haptophore Gruppe« im Sinne der bekannten Ehrlichschen Auffassungen[1]) kann sie somit nicht gewirkt haben, und die Bindung des Farbstoffmoleküls an den Protoplasmateil kann nicht mittels einer chemischen Reaktion zwischen diesem und der Aminogruppe erfolgt sein. Bei der weitgehenden Indifferenz der sonstigen Molekülbestandteile dieser Farbstoffe halte ich daher einen möglichst eindeutigen Beweis für die Auffassung der Farbstoffaufnahme bei der Vitalfärbung (und damit wohl der Färbung überhaupt) als Adsorption für erbracht. Der Einwand, es werde etwa eine primär vorhandene Verbindung zwischen Aminogruppe und Protoplasma durch die Einwirkung des Quecksilbersalzes gespalten, worauf die entstehende Farbstoff-Quecksilber-Verbindung als schwer löslich lokalisiert bleiben müsse, wird dadurch entkräftet, daß es in verschiedensten Versuchen immer wieder gelingt, den mit vorhandenem überschüssigem, d. h. nicht aufgezogenen Farbstoff entstehenden Niederschlag durch Wasser wegzuschwemmen (bei den verwendeten Protisten wenigstens), während die vorher different gefärbten Stellen dabei keinen Farbstoff abgeben. Dies ist z. B. selbst beim Chrysoidin (V.) der Fall, trotzdem dessen Quecksilberverbindung ganz außerordentlich schwer löslich ist, und bei dem eine chemische Verbindung zwischen Aminogruppe und Protoplasma gar nicht gelöst zu werden brauchte, wenn man annimmt, daß zur Reaktion mit dem Quecksilbersalz die vorhandene zweite Aminogruppe herangezogen würde. Bei der strukturellen Feinheit und Identität der Färbung vor und nach der Fixierung (als besonders schönes Beispiel nenne ich die Färbung mit Naphthylaminrot bei Actinosphärien[2])) wird namentlich dem Morphologen eine solche Vorstellung kaum angängig erscheinen.

Für die Annahme einer Adsorption des Farbstoffs spricht meiner Meinung nach auch die oben beschriebene biologische Empfindlichkeit für Konstitutionsunterschiede von einer Geringfügigkeit, die die Annahme verschiedener chemischer Reaktionen unter den gewählten Bedingungen nicht allzu wahrscheinlich macht, während für die Adsorption des ganzen Moleküls in erster Linie seine Gleichgewichtslage und Schwingungszustände in Betracht kommen, die naturgemäß von

[1]) Vergl. u. a. B. 42, 17 [1909].

[2]) Im Gegensatz dazu stehen Farbablagerungen besonders der Trypanblaureihe in Nierenzellen, deren Niederschlagsnatur ohne Bindung an präformierte Gebilde Schulemann (l. c.) wahrscheinlich gemacht und Möllendorf in einer mir während der Niederschrift dieser Arbeit bekannt gewordenen Publikation (Koll.-Zeitschr. 18, 81 [1916]) bewiesen hat.

viel feineren Strukturverhältnissen abhängig sein werden. Bei der großen Rolle primärer Adsorptionen für den sekundären Eintritt chemischer Reaktionen halte ich es für nicht ausgeschlossen, daß viele Fälle großer Reaktionserleichterungen oder -erschwerungen durch Substituenten hierher zu rechnen sind. Statt der Adsorption in den beschriebenen Fällen eine chemische Bindung etwa durch die Nebenvalenzen anzunehmen, die den Benzolkernen oder der Azogruppen-Doppelbindung zukommen[1]), erschiene mir etwas gezwungen bei dem festgestellten Freibleiben der so reaktionsfähigen Aminogruppe mit ihrem koordinativ ungesättigten Charakter.

Die hier beschriebenen Fälle der Fixierung einer Substanz unter Freilassen einer typischen »haptophoren« Gruppe scheinen mir auch zu einer vorsichtigeren Handhabung dieses Begriffs in unserer heutigen Chemotherapie zu raten. Es kann offenbar eine chemische Gruppe oder Konstitution einem Molekül Adsorbierbarkeit, »Organotropie« verleihen, ohne selbst — primär oder überhaupt — verankert zu werden.

Erwähnen möchte ich noch, daß derartige Quecksilberverbindungen (z. B. von Naphthylaminrot oder *p*-Dimethylamino-azobenzol) trotz ihrer Schwerlöslichkeit den charakteristischen Farbumschlag der quecksilberfreien Stoffe in saurem bezw. alkalischem Medium geben und zwar in vitro sowohl als am gefärbten und fixierten Objekt. Ob sich aus der Verfolgung dieser Beobachtung neue Gesichtspunkte zur Theorie der Indicatoren gewinnen lassen, soll untersucht werden. Bei der Auffassung des Farbumschlags als Umlagerungs- und Isomerie-Erscheinung[2]) ist das unveränderte Verhalten der Quecksilbersubstitutionsprodukte auffällig, andererseits erscheint mir die Dispersitätsänderung als überwiegender Grund des Farbwechsels[3]) schwierig zu vereinigen mit der Tatsache, daß noch die am Protoplasma fixierte Quecksilberverbindung als Indicator mit gleichen Farben wirkt, das hieße aber, Dispersitätsänderungen erführe von der Größenordnung der freien, nicht gefällten Farbstoffe.

Um eine weitere Reaktion zum Nachweis der unveränderten Aminogruppe anzuführen, kam die zu ähnlichen Zwecken verwendete[4]) 1.2-Naphthochinon-4-sulfonsäure[5]), die Amine in Verbindungen vom Typ

O
:O
NH.R

überführt, in Form ihres Natriumsalzes auf Paramäcien zur Wirkung, die mit Anilingelb

[1]) Pfeiffer, A. 404, 1 ff., besonders S. 9 [1914].

[2]) Hantzsch, B. 48, 158 [1915]; 46, 1557 [1913]; 41, 1187 [1907] u. a. O.

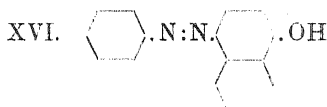
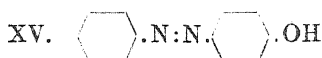
[3]) Wo. Ostwald, Koll.-Zeitschr. 10, 97 und 132 [1912].

[4]) Ehrlich und Herter, H. 41, 379 [1904].

[5]) Dargestellt nach Böniger, B. 27, 23 [1894], aber nach Witt und Kaufmann (B. 24, 3163 [1891]) in das Natriumsalz übergeführt.

oder Naphthylaminrot gefärbt waren. Mit Säuren konnte der Umschlag des unveränderten Farbstoffes darauf nicht mehr bewirkt werden, so daß die erwartete Reaktion offenbar eingetreten war; doch ist die entstandene Färbung unübersichtlich, da Paramäcien schon von dem naphthochinonsulfosauren Natrium allein gefärbt werden.

XV. .N:N. .OH   XVI. .N:N. .OH

XVII. .N:N. .OH .

Zur Untersuchung der Azophenol-Farbstoffe wurden verwendet *p*-Oxy-azobenzol (XV.), Benzol-azo-α-naphthol[1]) (XVI.) und Pigmentbraun, d. i. Naphthalin-azo-α-naphthol[2]) (XVII.).

Den Lösungen der Aminoverbindungen entsprechend, wurden die Kalium- (beim Oxy-azobenzol Natrium-) Salze mit 100 Tln. Wasser erwärmt und im übrigen analog verfahren. Die Diffusionsstrecken waren für

XV.	XVI.	XVII.
21 mm	12 mm	$9\frac{1}{2}$ bezw. 12 mm.

Beim Steighöhenversuch zeigte Azophenol das typische Verhalten negativer Kolloide (es stieg das Wasser 111 mm, die Farbe 108 mm), bei Benzol-azo-naphthol stieg der Farbstoff nur 49 mm bei 112 mm Wasser, er war also merklich adsorbiert worden. Die Lösungen von Pigmentbraun zeigen starke Alterserscheinungen (wie sie z. B. auch bei Benzopurpurin beobachtet wurden)[3]). Die Diffusionsstrecke einer frisch bereiteten Lösung betrug 12 mm in deutlich roter Farbe, bei zweitägigem Stehen war die Lösung braun, diffundierte nur $9\frac{1}{2}$ mm, jedoch mit ganz blaßgelber Farbe, die nur die höchstdispersen Spuren der diffundierenden Substanz andeutet, während die Hauptmenge zu grobdispers geworden war, um überhaupt in das Gelatinegel einzudringen. Gleichzeitig ändert sich die Adsorbierbarkeit im Steighöhenversuch; bei einer Wassersteighöhe von 105 mm war frische Pigmentbraunlösung 13 mm, 48-stündige 36 mm gestiegen.

Seiner großen Diffusionsfähigkeit entsprechend färbte Benzol-azo-phenol (XV.) Paramäcien nicht merklich an. Benzol-azo-α-naphthol (XVI.) gab mit dem der Protozoen wegen nötigen Brunnenwasser starke Niederschläge (wohl infolge des Calciumgehaltes), so daß keine eingehenderen Versuche damit lohnend schienen. Immerhin wurde

---

[1]) Dargestellt nach Witt und Dedichen, B. **30**, 2657 [1897].

[2]) Sammlungspräparat; beschrieben von Frankland, Soc. **37**, 752; D. R.-P. 5411.

[3]) Schulemann, Zeitschr. f. exp. Path., l. c.

festgestellt, daß eine leicht differente Vitalfärbung zu erzielen, und diese, wie schon oben erwähnt, mit Bleiacetat fixierbar war. Eine schön differenzierte Färbung ergab die frische (rote) Pigmentbraunlösung (XVII.), während die zweitägige braune Lösung ohne Einwirkung war. Die Fixierung mit Bleiacetat verläuft glatt.

Für die Hydroxylgruppe dieser Azophenole gelten daher dieselben Überlegungen, wie sie oben (S. 2149) für die Aminogruppe angeführt wurden; auch diese einfachsten Farbstoffe werden adsorptiv gebunden, nicht durch Vermittlung des Hydroxyls.

Der beim Anilingelb und seinen einfachsten Derivaten gefundene dispersitätsverringernde Einfluß der Methylierung konnte auch bei dem Fuchsin und seinen Methylderivaten gefunden werden (Diffusionsstrecken z. B. von Neufuchsin 18 mm, Methylviolett 4 R 17 mm, höher methyliertem Methylviolett 3 B 14 mm). Auch der große Abfall der Dispersität beim Übergang von Benzol- zu entsprechenden Naphthalinderivaten ist aus den obigen Diffusionsstrecken für Anilingelb: Naphthylaminrot, Benzol-azophenol: Benzol-azo-naphthol : Pigmentbraun klar ersichtlich; er möge noch erhärtet werden durch die Angabe der für Methylenblau (II.), Brillantcresylblau (III.) und Nilblau (VI.) gefundenen Diffusionsstrecken von 18, 23 gegen 6 mm. Damit wohl eher dürfte die oben von Teague und Buxton (l. c.) gefundene Differenz im Verhalten von Methylenblau : Nilblau zu erklären sein als mit der Verschiedenheit von Thiazin- und Oxazinring. Ein Parallelgehen der Vitalfärbbarkeit mit der Dispersität ist natürlich nur innerhalb enger Gruppen zu erwarten. Während beim Anilingelb und seinen Derivaten die Ausgangssubstanz mit der Diffusionsstrecke 20 mm schon zu diffusibel war, ergibt z. B. das durch die zweite Aminogruppe chemisch wesentlich verschiedene Chrysoidin trotz der größeren Diffusionsstrecke von 25 mm intensive und deutlich differenzierte Färbung.

Die vorliegende Untersuchung hat außer den angedeuteten noch manche interessante Ausblicke eröffnet, doch wollte ich die bisher erhaltenen Resultate veröffentlichen, da ich möglicherweise einige Zeit an der Weiterbearbeitung der hierher gehörigen Fragen verhindert sein werde. Kurz zusammengefaßt wurde bisher gefunden:

Jede vitale Färbung muß durch Überführung in eine möglichst schwer lösliche Verbindung fixierbar sein.

Es gibt keine spezifische chemische Konstitution, die einer Substanz vitalfärbende Eigenschaft verleiht, da auch die einfachsten Farbstoffe diese besitzen.

Für die Auffassung der Vitalfärbung und damit der Färbung überhaupt als Adsorptionserscheinung wurde ein chemischer Beweis an übersichtlichem Material erbracht.

Der nach den bisherigen Arbeiten zur Färbung erforderliche Kolloidzustand erwies sich schon von feinsten Beeinflussungen der chemischen Konstitution abhängig.

---

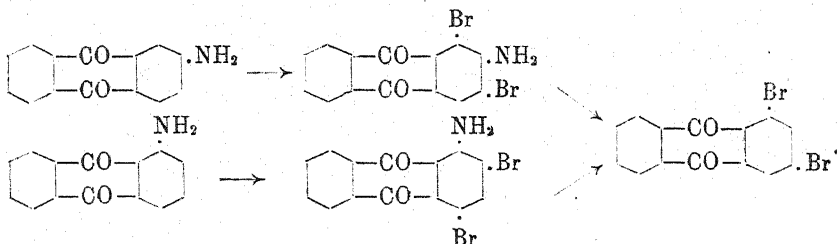
228. Fritz Ullmann und Oskar Eiser: Über 1.3-Dibrom-anthrachinon.

[Mitteilung aus dem Technologischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 21. Juli 1916.)

Für die Herstellung des 1.3-Dibrom-anthrachinons kann sowohl 1- als auch 2-Amino-anthrachinon als Ausgangsmaterial dienen. Beide Produkte liefern bei der energischen Bromierung Dibromderivate, aus denen bei der Entamidierung das gleiche Dibrom-anthrachinon entsteht. Nach beiden Verfahren betragen die Rohausbeuten 95—96 % der Theorie, jedoch ist das aus dem 2-Amino-anthrachinon gewonnene Rohprodukt etwas reiner.

$C_6H_4(CO)_2C_6H_3.NH_2$ (2) → $C_6H_4(CO)_2C_6H_2(Br)(NH_2)(Br)$ → $C_6H_4(CO)_2C_6H_3Br_2$ (1.3)

$C_6H_4(CO)_2C_6H_3(NH_2)$ (1) → $C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NH_2)(Br)(Br)$ → $C_6H_4(CO)_2C_6H_3Br_2$ (1.3)

In dem 1.3-Dibrom-anthrachinon ist besonders das 1-ständige Bromatom sehr beweglich. Durch Behandeln mit Anilin bildet sich das rote 3-Brom-1-anilino-anthrachinon. Läßt man *p*-Toluolsulfamid in amylalkoholischer Lösung auf das Dibrom-anthrachinon einwirken, so entsteht das 3-Brom-1-*p*-toluolsulfamino-anthrachinon, das durch Verseifen mittels konzentrierter Schwefelsäure das rote 3-Brom-1-amino-anthrachinon liefert.

Auch Anthranilsäure reagiert nur mit dem 1-ständigen Bromatom unter Bildung von 3-Brom-1-anthrachinonyl-anthranilsäure (I.), die leicht in das entsprechende Acridon (II.) umgewandelt werden kann. Dies ist um so auffallender, da Ullmann und Sané[1]) ge-

[1]) A. 380, 336 [1911].

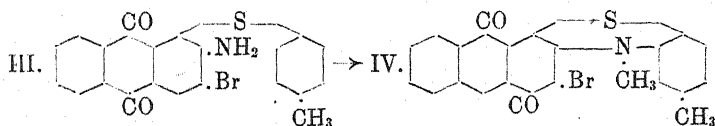
zeigt haben, daß auch 2-Brom-anthrachinon mit Anthranilsäure leicht in Reaktion gebracht werden kann.

I. —CO— —NH— CO_2H —CO— Br ⟶ II. —CO— —NH— —CO— —CO— —Br

Das Acridon färbt bedeutend blaustichiger als das von Ullmann und Ochsner[1]) hergestellte Anthrachinon-acridon und zieht auch schwieriger. Bei der Bromierung des Brom-anthrachinon-acridons wird nur ein Brom, selbst mit überschüssigem Brom, aufgenommen; dieser Farbstoff färbt rotstichiger als das Ausgangsmaterial und besitzt auch etwas größere Affinität zur Faser. Erhitzt man das 1.3-Dibrom-anthrachinon mit Naturkupfer C in Nitrobenzollösung, so entsteht in guter Ausbeute das 3.3'-Dibrom-1.1'-dianthrachinonyl.

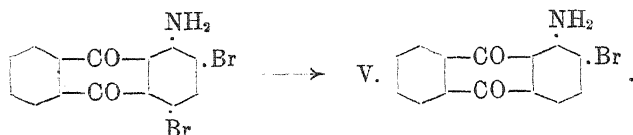
Während bei den oben beschriebenen Umsetzungen immer nur das in 1-Stellung befindliche Brom reagiert, gelingt es beim Arbeiten bei höherer Temperatur, auch das schwerer bewegliche zweite Brom in Reaktion zu bringen. So bildet sich z. B. bei der Umsetzung mit Kalium-phenolat in siedendem Phenol das 1.3-Diphenoxy-anthrachinon. Auch mit 1-Amino-anthrachinon lassen sich zwei Anthrachinon-Reste in das Molekül einführen, unter Bildung von α,α'-Dianthrachinonyl-1.3-diaminoanthrachinon, das auf Baumwolle nach der Küpenmethode gefärbt, ein trübes Rot liefert.

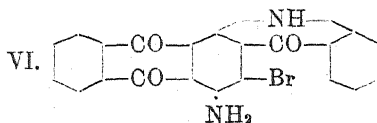
In einem andern Teil der Arbeit wurden Umsetzungen mit dem 1.3-Dibrom-2-amino-anthrachinon und Mercaptanen ausgeführt. Unter Verwendung von *p*-Tolylmercaptan bildet sich das 3-Brom-2-amino-1-anthrachinonyl-*p*-thiokresol (III.), das orangerot ist. Läßt man darauf Formaldehyd und konzentrierte Schwefelsäure einwirken, so ent-

III. CO —S— $.NH_2$ .Br CO CH_3 ⟶ IV. CO —S— —N— .Br CH_3 CO CH_3

steht wahrscheinlich eine Verbindung von der Formel IV. Kondensiert man aber das Dibrom-amino-anthrachinon mit Anthrachinon-1-mercaptan, so bildet sich direkt das 3-Brom-1.2.1'.2'-dianthrachinonyl-thiazin[2]), wie dies von Irma und Fritz Ullmann nachgewiesen wurde. Der gleiche Farbstoff entsteht auch, wenn man an Stelle des Anthrachinon-mercaptans das entsprechende Dianthrachinonyl-disulfid oder Anthrachinonrhodanid bei Gegenwart von Pottasche in Reaktion bringt.

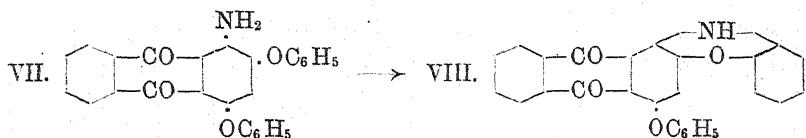
[1]) A. 381, 1 [1911]. [2]) B. 45, 832 [1912].

Des weiteren wurde das 2.4-Dibrom-1-amino-anthrachinon untersucht. In dieser Verbindung ist das 4-ständige Bromatom besonders reaktionsfähig. Beim Erhitzen mit Anilin in schwefelsaurer Lösung findet Reduktion statt, unter Bildung von 2-Brom-1-amino-anthrachinon (V.), wobei wahrscheinlich das Anilin bromiert wird:

NH_2 —CO— —CO— .Br Br ⟶ V. NH_2 —CO— —CO— .Br.

Durch Behandeln des 2.4-Dibrom-amino-anthrachinons mit Toluolsulfamid und darauffolgende Verseifung entstand das schön violette 1.4-Diamino-2-brom-anthrachinon. Durch Kondensation mit Anthranilsäure entstand die im D. R.-P. 256626 der Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning erwähnte 4-Amino-3-brom-1-anthrachinonyl-anthranilsäure, welche am besten gemäß den Angaben dieses D. R.-P.

VI. —CO— —CO— NH —CO— —Br NH_2

mit Chlorsulfonsäure in das blaue 4-Amino-3-brom-1.2-anthrachinon-acridon (VI.) umgewandelt wird, das Baumwolle aus der Hydrosulfitküpe blau[1]) färbt.

Bei der Einwirkung von Kaliumphenolat entstand als Hauptprodukt das Amino-2.4-diphenoxy-anthrachinon (VII.); in geringeren

VII. NH_2 —CO— —CO— $.OC_6H_5$ OC_6H_5 ⟶ VIII. —CO— —CO— NH —O— OC_6H_5

Mengen bildete sich eine blaue Substanz, die durch Oxydation der vorstehenden Verbindung entstanden war und die als 4-Phenoxy-2.1-anthrachinon-phenoxazin (VIII.) anzusprechen ist.

Experimenteller Teil.

1.3-Dibrom-anthrachinon.

7.7 g rohes 1.3-Dibrom-2-amino-anthrachinon[2]) wurden in einem Kolben in 40 ccm konzentrierter Schwefelsäure durch Erhitzen auf

[1]) Die Muttersubstanz, das blaue 4-Amino-anthrachinonacridon, wurde schon früher von F. Ullmann und G. Billig (A. 381, 24 [1911]) beschrieben.

[2]) B. 46, 1808 [1913].

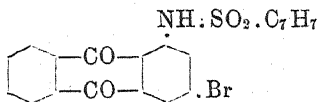
dem Wasserbade gelöst. Nach dem Erkalten wurden allmählich 3 g fein pulverisiertes Natriumnitrit bei ca. 20° unter Schütteln hinzugefügt, hierauf unter Schütteln 20 g Eis eingetragen und die Temperatur solange auf 20—30° gehalten, bis eine Probe beim Verdünnen mit Eis kein unverändertes Amin, sondern hellgelbe Flocken der Diazoverbindung abschied. Durch weiteren Zusatz von Eis wurde das Diazosulfat ausgefällt, die Masse in einer geräumigen Porzellanschale unter Rühren mit 50 ccm Alkohol versetzt, ca. 5 g Kupferoxydul-Paste in mehreren Portionen hinzugegeben und nach beendigter Stickstoffentwicklung noch einige Zeit auf dem Wasserbad erwärmt und filtriert. Der Rückstand wurde mit verdünnter Salpetersäure ausgekocht und mit heißem Wasser neutral gewaschen. Ausbeute 7.1 g = 97 % der Theorie. Schmp. 193°. Bei Verarbeitung von 46.2 g Amin wurden 43 g Dibromanthrachinon erhalten, d. s. 98.1 % der Theorie.

Zur völligen Reinigung wurde die Substanz in Eisessig gelöst und unter Zusatz von etwas Chromsäure rückfließend erhitzt, wobei sich nach dem Erkalten das Dibromanthrachinon in schönen, gelben Nadeln ausschied. 20 g Rohprodukt, gelöst in 600 ccm Essig, ergaben 16.45 g vom Schmp. 204°. Auch sehr unreine, niedrig schmelzende Mutterlaugenprodukte konnten auf diese Weise vorzüglich gereinigt werden. Zur Analyse wurde das gereinigte Produkt nochmals aus Eisessig umkrystallisiert.

0.1807 g Sbst.: 0.3034 g CO_2, 0.0279 g H_2O. — 0.1758 g Sbst.: 0.1804 g AgBr.

$C_{14}H_6O_2Br_2$ (366). Ber. C 45.90, H 1.63, Br 43.71.
Gef. » 45.79, » 1.72, » 43.67.

Es bildet helle, glänzende, kanariengelbe Nadeln. Schmp. 210° (korr.) In Ligroin, Alkohol, Aceton, Äther löst es sich auch in der Siedehitze sehr schwer, leichter dagegen in Benzol und Essigsäure. Pyridin und Nitrobenzol nahmen reichliche Mengen bei gewöhnlicher Temperatur auf. Konzentrierte Schwefelsäure wird gelb gefärbt.

3-Brom-1-*p*-toluolsulfamino-anthrachinon, $C_6H_4<(CO)_2>C_6H_2(NH.SO_2.C_7H_7).Br$

entsteht aus 1.3-Dibromanthrachinon und *p*-Toluolsulfamid.

In einem Rundkolben wurden 2 g Dibromanthrachinon, 1.41 g *p*-Toluolsulfamid, 0.67 g wasserfreies Kaliumacetat und etwas Kupferacetat mit 20 ccm Amylalkohol unter öfterem Umschütteln rückfließend erwärmt. Die Ölbad-Temperatur wurde zwischen 150—160° gehalten. Die Masse färbte sich braunrot und nach kurzer Zeit schied sich das Reaktionsprodukt teilweise in gelb-

grünen Nadeln aus. Nach Ablauf von 3 Stunden wurde die Reaktion unterbrochen, nach dem Erkalten mit Alkohol verdünnt, abgesaugt und der mit Alkohol gewaschene Rückstand mit Wasser ausgekocht. Das bei 224° schmelzende, sehr reine Rohprodukt wurde für die Analyse aus siedendem Benzol umgelöst und in Form schwach grünstichig gelber, bei 227° schmelzender Nadeln erhalten.

0.1567 g Sbst.: 4.4 ccm N (17.5°, 750 mm). — 0.211 g Sbst.: 0.0882 g AgBr. — 0.1846 g Sbst.: 0.0946 g $BaSO_4$.

$C_{21}H_{14}O_4NSBr$ (456). Ber. N 3.07, S 7.01, Br 17.54.
Gef. » 3.25, » 7.04, » 17.79.

Die Substanz ist in der Siedehitze sehr wenig löslich in heißem Äther, Alkohol und Aceton, gut löslich in Benzol und Eisessig.

3-Brom-1-amino-anthrachinon.

Übergießt man 4.2 g Brom-toluolsulfamino-anthrachinon mit 42 ccm konzentrierter Schwefelsäure, so färbt sich die orangegelbe Lösung beim Erwärmen auf dem Wasserbade gelb, und beim Eingießen in Wasser scheidet sich das 3-Brom-1-amino-anthrachinon in braunroten Flocken ab. Die Ausbeute betrug 2.75 g = 98.9 % der Theorie. Schmp. 241°. Durch Umkrystallisieren aus der achtzigfachen Menge siedenden Toluols wurden rote, glänzende, bei 243° schmelzende Nadeln erhalten.

0.1432 g Sbst.: 0.2926 g CO_2, 0.0382 g H_2O.

$C_{14}H_8O_2NBr$ (302). Ber. C 55.63, H 2.65.
Gef. » 55.73, » 2.98.

Das Produkt ist sehr wenig löslich in der Siedehitze in Äther, Alkohol und Aceton, schwer in Benzol, Toluol und Eisessig, sehr leicht in Nitrobenzol und Pyridin.

3.02 g 3-Brom-1-amino-anthrachinon wurden fein gepulvert, mit 10 ccm Essigsäureanhydrid übergossen. Das Amin löste sich erst auf und alsbald schied sich in der Siedehitze das Acetylderivat in dunkelgelben, glitzernden Krystallen aus. (3.1 g = 90.1 % der Theorie. Schmp. 210°.) Durch Umlösen aus der dreißigfachen Menge Essigsäure, unter Zusatz von etwas Tierkohle, wurde ein völlig reines, bei 214° (korr.) schmelzendes Produkt erhalten.

0.1114 g Sbst.: 0.2284 g CO_2, 0.0304 g H_2O. — 0.206 g Sbst.: 0.1111 g AgBr.

$C_{16}H_{10}O_3NBr$ (344). Ber. C 55.81, H 2.91, Br 23.25.
Gef. » 55.92, » 3.05, » 22.95.

Es bildet gelbe, glänzende Nadeln, die sehr wenig von Äther, Alkohol und Aceton, besser von Toluol und Essigsäure mit gelber Farbe beim Erwärmen gelöst werden.

Für die Herstellung des 1-Anilino-3-brom-anthrachinons muß reines Dibromanthrachinon benutzt werden.

2 g 1.3-Dibromanthrachinon wurden in 10 ccm frisch destilliertem Anilin gelöst, mit 0.58 g wasserfreiem Kaliumacetat und einigen Körnchen Kupferacetat eine Stunde zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurden 40 ccm Alkohol hinzugefügt, das ausgeschiedene Bromanilino-anthrachinon mit verdünnter Salzsäure und endlich mit Wasser ausgekocht. (1.25 g vom Schmp. 170°.) Aus der alkoholischen Mutterlauge wurden durch verdünnte Salzsäure noch 0.8 g vom Schmp. 167° abgeschieden. Gesamtausbeute 99.51 % der Theorie. Das Produkt wurde zur Analyse aus der zwanzigfachen Menge Essigsäure zweimal umkrystallisiert.

0.0907 g Sbst.: 2.8 ccm N (17°, 768 mm). — 0.1990 g Sbst.: 0.0998 g AgBr.

$C_{20}H_{12}O_2NBr$ (378). Ber. N 3.7, Br 21.16.
Gef. » 3.67, » 21.34.

Die Substanz bildet rote, bei 175° (korr.) schmelzende Nadeln, schwer löslich in Ligroin und Äther, gut in heißem Alkohol, Benzol und Eisessig, mit roter Farbe. Die grüne Lösung in konzentrierter Schwefelsäure wird beim Erwärmen violett.

3-Brom-1-anthrachinonyl-anthranilsäure (Formel I) bildet sich aus dem 1.3-Dibromanthrachinon und Anthranilsäure in amylalkoholischer Lösung.

3.66 g 1.3-Dibromanthrachinon wurden mit 2.05 g Anthranilsäure fein zerrieben, 2 g Kaliumacetat, 0.05 g Naturkupfer C, 0.05 g Kupferacetat, 21 ccm Amylalkohol hinzugefügt und das Gemisch rückfließend im Ölbad unter öfterem Umschütteln zum Sieden erhitzt. Ölbad-Temperatur 155°. Die Masse wurde alsbald violett und nach ungefähr 10—20 Minuten begann sich das violette Kondensationsprodukt auszuscheiden. Nach 3-stündigem Erwärmen wurde nach Zusatz von Salzsäure der Amylalkohol mit Wasserdampf abgetrieben. Der violette Rückstand wog 4 g = 94.8 % der Theorie. Schmp. 255°. Er wurde mit Benzol ausgekocht, wobei 0.4 g unverändertes Dibromanthrachinon in Lösung gingen und der Schmelzpunkt auf 265° stieg. Für die Analyse wurde die Säure behufs Reinigung aus der hundertfachen Menge Eisessig mehrere Male umkrystallisiert, wodurch der Schmelzpunkt auf 271° (korr.) stieg und konstant blieb.

0.172 g Sbst.: 5.1 ccm N (19°, 764 mm).

$C_{21}H_{12}O_4NBr$ (422). Ber. N 3.32. Gef. N 3.48.

Die Säure bildet, aus Essigsäure krystallisiert, ziegelrote, verfilzte, glänzende Nadeln, die in Ligroin und Äther fast unlöslich sind,

sehr schwer in der Siedehitze von Alkohol, Aceton und Benzol, schwer von Essigsäure, sehr leicht von Nitrobenzol gelöst werden. Pyridin löst die Säure mit intensiv orangeroter Farbe; die Alkalisalze sind blauviolett und schwer löslich. Die grüne Lösung in konzentrierter Schwefelsäurelösung wird beim Erwärmen braunrot.

3-Brom-anthrachinon-2.1-acridon (Formel II).

Das 3-Bromanthrachinon-2.1-acridon läßt sich gut aus der 3-Bromanthrachinonyl-anthranilsäure herstellen, indem man die Säure mittels Phosphorpentachlorids in das Säurechlorid überführt und dieses in Nitrobenzollösung auf höhere Temperatur erhitzt.

4.22 g feinpulverisierte Brom-anthrachinonyl-anthranilsäure und 2.62 g Phosphorpentachlorid wurden mit 25 ccm wasserfreiem Toluol unter fortwährendem Schütteln zum Sieden erhitzt; dabei entwickelt sich heftig Salzsäure und die pulverisierte Säure färbte sich bordeauxrot und ging in das krystallinische Säurechlorid über. Die Reaktion war nach 30 Minuten zu Ende, die Masse erstarrte beim Abkühlen zu einem Krystallbrei, der rasch abgesaugt, tüchtig gepreßt, mit Ligroin gut ausgewaschen und in einem trocknen, mit Kühlrohr versehenen Kolben mit 15 ccm wasserfreiem Nitrobenzol übergossen wurde. Beim Erhitzen entwickelte sich abermals Salzsäure, das Säurechlorid ging mit roter Farbe in Lösung, und bei der fortschreitenden Acridonbildung wurde die Flüssigkeit rein rotviolett. Nachdem die Salzsäureentwicklung beendet war, erstarrte beim Erkalten die Masse zu einem violettgefärbten Krystallbrei, der abgesaugt und mit Benzol ausgewaschen wurde. Die Ausbeute betrug 3.35 g = 82.9 % d. Th., Schmp. 298°. 1 g wurde für die Analyse aus 30 ccm Nitrobenzol umkrystallisiert, wobei 0.85 g Substanz erhalten wurde, welche bei 303° schmolzen.

0.1971 g Sbst.: 0.4497 g CO_2, 0.0458 g H_2O.

$C_{21}H_{10}O_3NBr$ (404). Ber. C 62.38, H 2.47.
Gef. » 62.23, » 2.59.

Das Acridon bildet schöne, glänzende, rotviolette Krystalle, die in Ligroin, Äther, Alkohol und Aceton fast unlöslich sind und spurenweise von Toluol und Essigsäure mit schwach rotvioletter Farbe aufgenommen werden. In Pyridin ist es in der Hitze gut und in Nitrobenzol leicht löslich. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich orangegelb. Wasser scheidet das Acridon wieder in Form blauvioletter Flocken aus. Mit Natronlauge und Hydrosulfit entsteht eine tiefviolett gefärbte Küpe. Baumwolle wird in gleichen Tönen angefärbt, die beim Verhängen erst rot, dann violett werden.

Durch Behandeln vorstehenden Farbstoffes mit Brom entsteht ein Dibrom-anthrachinon-acridon.

4 g Brom-anthrachinon-acridon wurden in einem mit eingeschliffenem Kugelkühler versehenen Rundkölbchen mit 20 ccm Nitrobenzol übergossen; dazu wurden 2 g Brom hinzugefügt, wobei die Masse unter Erwärmen rötlichbraun wurde. Beim Erhitzen zum Sieden entwich Bromwasserstoff, es trat Lösung ein und nach 40 Minuten war die Umsetzung beendet. Beim Erkalten schied sich das Bromierungsprodukt in violettroten Nadeln ab. 4.55 g = 94.21 % d. Th. Schmp. 298°. Das Produkt war völlig rein.

0.2312 g Sbst.: 5.4 ccm N (21°, 770 mm). — 0.1558 g Sbst.: 0.1211 g AgBr.

$C_{21}H_9O_3Br_2N$ (483). Ber. N 2.89, Br 33.13.
Gef. » 2.75, » 33.07.

Der Farbstoff ist etwas leichter löslich in Pyridin und Nitrobenzol als das Ausgangsmaterial. Die Färbung auf Baumwolle ist gleichfalls rotstichiger. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist orangerot, und auf Zusatz von Wasser scheiden sich violettrote Flocken ab.

3.3'-Dibrom-1.1'-dianthrachinonyl,

—CO— —CO—
—CO— Br Br —CO— .

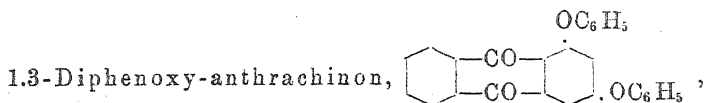
Die Substanz entsteht aus 1.3-Dibromanthrachinon durch Behandeln mit Naturkupfer C in Nitrobenzollösung.

3.66 g Dibromanthrachinon wurden in 8 ccm wasserfreiem Nitrobenzol gelöst, 1.26 g Naturkupfer C hinzugefügt und mit aufgesetztem Kühlrohr im Ölbade zum Sieden erwärmt. Das gebildete Kondensationsprodukt schied sich bald in gelben Krystallen aus und in 4 Stunden war die Umsetzung beendigt. Die Masse wurde mit Alkohol verdünnt, das Dibromdianthrachinonyl mit heißem Alkohol gewaschen und der Rückstand mit verdünnter Salpetersäure behandelt. Es hinterblieben 1.85 g, d. s. 64.7 % d. Th., Schmp. 395°. Durch Umlösen aus der 10-fachen Menge Nitrobenzol erhält man sehr schöne gelbe, bei 397° schmelzende Nadeln.

0.1288 g Sbst.: 0.2775 g CO_2, 0.0254 g H_2O. — 0.1708 g Sbst.: 0.112 g AgBr.

$C_{28}H_{12}O_4Br_2$ (572). Ber. C 58.74, H 2.09, Br 27.97.
Gef. » 58.76, » 2.20, » 27.90.

Sie sind in Äther, Alkohol und Essigsäure fast unlöslich, werden in der Hitze sehr wenig von Toluol und Pyridin, leicht von Nitrobenzol aufgenommen. Konzentrierte Schwefelsäure wird citronengelb gefärbt.

1.3-Diphenoxy-anthrachinon, $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>C_6H_2(OC_6H_5)_2$,

entsteht aus 1.3-Dibromanthrachinon und Kaliumphenolat in Phenollösung, unter Zusatz von Kupfer als Katalysator[1]. In 20 g Phenol wurden 3 g Kaliumcarbonat heiß gelöst, 3.7 g Dibromanthrachinon sowie Spuren von Naturkupfer C hinzugefügt und 2 Stunden zum Sieden erhitzt. Die dunkel gefärbte Schmelze wurde mit Alkohol verdünnt, in verdünnte Lauge eingegossen, aufgekocht und das abgeschiedene braungelbe Diphenoxyanthrachinon filtriert und neutral gewaschen. Es erwies sich als frei von Halogen und wog 3.8 g, das sind 96.94 % der Theorie. Schmp. 150—159°. Zur Reinigung wurde es aus Eisessig unter Zusatz von etwas Chromsäure umgelöst und schöne gelbe, bei 167° schmelzende Nadeln erhalten.

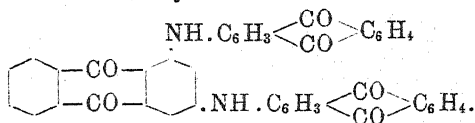
0.1022 g Sbst.: 0.2977 g CO_2, 0.038 g H_2O.

$C_{26}H_{16}O_4$ (392). Ber. C 79.59, H 4.08.

Gef. » 79.44, » 4.16.

Es ist auch heiß in Ligroin und Äther sehr wenig löslich, wird schwer von Alkohol, gut von Benzol und Essigsäure aufgenommen. Konzentrierte Schwefelsäure wird orangerot gefärbt.

α, α'-Dianthrachinonyl-1.3-diamino-anthrachinon,

$C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>C_6H_2(NH.C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO}>C_6H_4)_2$.

Diese Substanz wird zweckmäßig aus 1.3-Dibromanthrachinon und 1-Aminoanthrachinon in Naphthalinlösung dargestellt[2].

In einem mit breitem kurzem Kühlrohr versehenen Rundkolben wurden 3.66 g Dibromanthrachinon, 5.57 g 1-Aminoanthrachinon, 2.5 g Kaliumacetat, Spuren von Kupferacetat mit 25 g Naphthalin 3—4 Stunden im Ölbade auf 220—230° erhitzt. Die Masse wurde noch heiß mit Benzol verdünnt, abgesaugt und mit Benzol ausgekocht. Der Rückstand wurde zur Entfernung der anorganischen Salze mit verdünnter Salzsäure ausgezogen und neutral gewaschen. Es hinterblieben 4.05 g, das sind 62.3 % der Theorie. Die Substanz schmilzt nicht bis 400°. Zur Reinigung wird sie aus der 120-fachen Menge

---

[1] Vergl. F. Ullmann und P. Sponagel, A. 350, 83 [1906], sowie Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., D. R.-P. 167461.

[2] Vergl. a. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., D. R.-P. 162824.

siedenden Nitrobenzols einigemal umgelöst und hierbei in Form ziegelroter Krystallblättchen erhalten.

0.1211 g Sbst.: 0.3452 g CO_2, 0.0371 g H_2O. — 0.1923 g Sbst.: 6.8 ccm N (18°, 770 mm).

$C_{42}H_{22}O_6N_2$ (650). Ber. C 77.54, H 3.38, N 4.3.
Gef. » 77.74, » 3.42, » 4.2.

Die Krystalle sind in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich. Pyridin und Nitrobenzol lösen sie in der Siedehitze sehr schwer. Die grünblaue konzentrierte Schwefelsäurelösung wird beim Erwärmen schmutzigbraun.

3-Brom-2-amino-1-anthrachinonyl-*p*-thiokresol (Formel III).

Dieser Körper wurde aus 1.3-Dibrom-2-amino-anthrachinon und *p*-Thiokresol in amylalkoholischer Lösung hergestellt.

7.32 g Dibromaminoanthrachinon, 2.76 g *p*-Thiokresol und 2.1 g Pottasche wurden mit 60 ccm Amylalkohol im Ölbade rückfließend auf 150° während 6 Stunden erwärmt. Unter starkem Aufschäumen färbte sich die Lösung dunkel und alsbald schied sich das Kondensationsprodukt gemischt mit Kaliumbromid aus. Die Masse wurde nach dem Verdünnen mit Alkohol filtriert, mit Alkohol gewaschen und mit Wasser ausgekocht. Das dunkelorange Produkt wog 8.2 g, das sind 96.7 % der Theorie. Schmp. 185—186°. Zur Reinigung wurde das Produkt aus Eisessig umkrystallisiert und rote dichroitische, bei 188° (korr.) schmelzende Krystalle erhalten.

0.1484 g Sbst.: 0.3245 g CO_2, 0.0451 g H_2O.

$C_{21}H_{14}O_2SNBr$ (424). Ber. C 59.44, H 3.30.
Gef. » 59.64, » 3.40.

Die Substanz ist sehr schwer in heißem Alkohol, gut in Benzol, Eisessig und Aceton mit roter Farbe löslich. Die rotbraune Lösung in konzentrierter Schwefelsäure wird bei schwachem Erwärmen grün. Bei der Oxydation mit sublimiertem Eisenchlorid in Nitrobenzollösung färbt sich die Masse blau.

N-Methyl-3-brom-1.2-anthrachinonyl-1.2.4'-methyl-phenthiazin (Formel IV).

Dieser Körper wurde aus dem 3-Brom-2-amino-1-*p*-thiokresyl-anthrachinon [1]) mit Formaldehyd und konzentrierter Schwefelsäure dargestellt.

[1]) Im D. R.-P. 184391 beschreiben die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. eine ähnliche Kondensation; durch Einwirkung von Aldehyden auf *o*-Amino-arylido-anthrachinone entstehen Produkte, die als Anthrachinon-*N*-methyl-hydrophenazine angesehen werden.

1.5 g Brom-amino-thiokresyl-anthrachinon wurden in 25 ccm Eisessig warm gelöst; dazu wurden 1.5 ccm konzentrierte Schwefelsäure und 1.5 ccm 40 % Formaldehyd hinzugefügt. Die Lösung färbte sich rot, dann rotviolett und nach ganz kurzem Kochen begannen gelbbraune Blättchen sich auszuscheiden. Die violette Farbe schlug allmählich in braun um, und nach 35 Minuten wurde die Reaktion unterbrochen, die Krystalle nach dem Erkalten filtriert. mit heißer Essigsäure und Alkohol gewaschen; 0.48 g Ausbeute, 31.17 % der Theorie. Schmp. 322°. Die aus der Mutterlauge mit Wasser abgeschiedene gelbe harzige Substanz wurde nicht weiter untersucht. Durch Umlösen aus der 20-fachen Menge Nitrobenzol wurden 0.4 g grünstichiggelbe, glänzende Nädelchen erhalten, die bei 327° schmolzen.

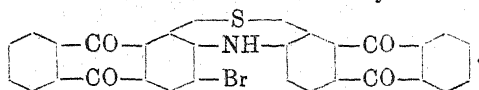
0.1767 g Sbst.: 0.3916 g CO_2, 0.0476 g H_2O. — 0.1624 g Sbst.: 0.3617 g CO_2, 0.0451 g H_2O. — 0.1332 g Sbst: 3.75 ccm N (20°, 770 mm). — 0.197 g Sbst.: 0.835 g AgBr.

$C_{22}H_{14}O_2SNBr$ (436).

	C	H	N	Br
Ber.	60.55,	3.21,	3.21,	18.35.
Gef.	60.44, 60.74,	3.01, 3.11,	3.32,	18.04.

In Ligroin, Äther, Alkohol, Aceton, Essigsäure ist die Substanz selbst in der Siedehitze unlöslich; heißes Toluol nimmt sie schwer auf, besser heißes Pyridin und sehr leicht kochendes Nitrobenzol mit gelbgrüner Farbe. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit braunroter Farbe. Die Küpe ist rotviolett gefärbt, Baumwolle zieht mit der gleichen Farbe auf, die beim Verhängen in gelb umschlägt.

3-Brom-1.2-1.2-dianthrachinonyl-thiazin,

```
                  ——S——
 ⟨ ⟩—CO—⟨ ⟩—NH—⟨ ⟩—CO—⟨ ⟩ .
    —CO—   —Br      —CO—
```

Die Herstellung dieser Verbindung aus 2.3-Dibrom-2-amino-anthrachinon und Anthrachinon-1-mercaptan ist von Irma und F. Ullmann[1]) beschrieben worden. Es hat sich gezeigt, daß der gleiche Körper in etwas höherer Ausbeute erhalten werden kann, wenn man zur Kondensation Dianthrachinonyl-1.1-disulfid oder Anthrachinon-1-rhodanid benutzt.

a. Aus 1.1-Dianthrachinonyldisulfid. Das hierfür notwendige, von Gattermann[2]) schon beschriebene Disulfid wurde durch Oxydation von rohem Anthrachinon-1-mercaptan mit Eisenchlorid in essigsaurer Lösung hergestellt. Es schmolz bei 359°.

---

[1]) B. **45**, 832 [1912], vergl. auch das inzwischen erschienene D. R.-P. 248169 der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.

[2]) A. **393**, 138 [1912].

3.8 g Dibrom-amino-anthrachinon, 2.4 g Dianthrachinonyldisulfid wurden in 40 ccm siedendem Nitrobenzol gelöst, 0.76 g wasserfreie Pottasche eingetragen und zum Sieden erhitzt. Die Reaktion geht viel träger vor sich als beim Anwenden von Anthrachinon-1-mercaptan und die Ausscheidung des Kondensationsproduktes fängt erst nach ca. einstündigem Erhitzen an. Um die Reaktion zu Ende zu führen, wird unter beständigem Schütteln 6 Stunden zum Sieden erhitzt. Das Aufarbeiten geschah nach der beim Mercaptan angegebenen Methode. Die Ausbeute betrug 2.8 g, das sind 52% der Theorie.

I. 0.2038 g Sbst.: 0.4664 g CO_2, 0.0404 g H_2O. — 0.3485 g Sbst.: 0.1482 g $BaSO_4$. — II. 0.1556 g Sbst.: 0.3603 g CO_2, 0.0416 g H_2O.

$C_{28}H_{12}O_4NSBr$ (538). Ber. C 62.45, H 2.23, S 5.95.
Gef. » 62.41, 63.15, » 2.21, 2.99, » 5.84.

b. Aus Anthrachinon-1-rhodanid. Die Umsetzung mit Dibrom-amino-anthrachinon erfolgte am besten bei Verwendung von überschüssiger Pottasche.

Aus 1.46 g Anthrachinonrhodanid (dargestellt nach Gattermann)[1]), 1.9 g Dibrom-amino-anthrachinon, 20 ccm Nitrobenzol und 3.45 g Pottasche wurden 1.5 g, das sind 55.71 % der Theorie, Farbstoff erhalten (Analyse II).

Das 1-Amino-2.4-dibrom-anthrachinon wurde zuerst durch Einwirkung von Bromdämpfen auf 1-Aminoanthrachinon erhalten (D. R.-P. 115048). Die Umsetzung nach der beim 2-Aminoanthrachinon angewandten Methode lieferte kein einheitliches Produkt. Es wurde deshalb die Bromierung in Nitrobenzol vorgenommen.

In einem mit eingeschliffenem Rückflußkühler versehenen Kolben wurden 44.6 g 1-Aminoanthrachinon in 75 ccm Nitrobenzol gelöst und bei 150—160° mittels eines Tropftrichters eine Mischung von 75 g Brom und 25 ccm Nitrobenzol langsam unter öfterem Umschütteln hinzugefügt. Die Masse wurde 3 Stunden zur Beendigung der Reaktion auf 160° gehalten, nach dem Erkalten abgesaugt und mit Alkohol gewaschen. Das ausgeschiedene rotbraune, schön krystallinische Dibromaminoanthrachinon schmolz bei 222° und wog 61 g (80 % der Theorie). Aus der Mutterlauge hinterblieben nach der Wasserdampf-Destillation noch 12 g vom Schmp. 199°. Die Gesamtausbeute betrug 96 %. Es wurde durch Umlösen aus der 30-fachen Menge Toluol unter Zusatz von Tierkohle gereinigt. Man erhält ein Produkt, welches bei 226° schmilzt und feurigrote, verfilzte Nadeln bildet.

---

[1]) A. 393, 137 [1912].

0.1171 g Sbst.: 0.1158 g AgBr.

$C_{14}H_7O_2NBr_2$. Ber. Br 41.99. Gef. Br 42.08.

Die Substanz ist sehr schwer löslich in Äther und Alkohol, schwer in heißem Benzol und Eisessig, sehr leicht in Nitrobenzol und Pyridin.

Erhitzt man 1.9 g Dibrom-amino-anthrachinon mit 40 ccm Schwefelsäure vom spez. Gew. 1.85 und 3 g Anilin in einer Schale auf 160—190°, so färbt sich die Lösung schmutzig grün. Nach 45 Minuten wurde mit Wasser gefällt und neutral gewaschen. Es hinterblieben 1.32 g rötlichbraunes 2-Brom-1-amino-anthrachinon[1]) vom Schmp. 180°, das sind 86.6 % der Theorie. Durch wiederholtes Umlösen aus Eisessig unter Zusatz von Tierkohle wurden orangerote, bei 182° schmelzende Nadeln erhalten, die sich als identisch erwiesen mit dem im D. R.-P. 160169 beschriebenen *o*-Brom-*α*-amino-anthrachinon (Mischschmelzpunkt). Für die Herstellung dieser Substanz kommt natürlich nur die Bromierung des *α*-Amino-anthrachinons bei Gegenwart von Essigsäure nach den Angaben des D. R.-P. 160169 in Frage.

0.1995 g Sbst.: 0.1255 g AgBr.

$C_{14}H_8O_2NBr$ (302). Ber. Br 26.49. Gef. Br 26.77.

Das Brom-amino-anthrachinon ist sehr wenig in Ligroin uud Äther löslich, wird schwer von Aceton und Benzol, gut von Toluol und Eisessig in der Siedehitze gelöst.

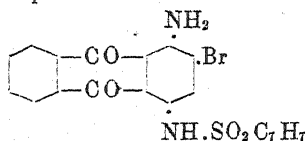
1.3-Dibrom-anthrachinon.

Bei der Überführung des 2.4-Dibrom-1-amino-anthrachinons in 1.3-Dibrom-anthrachinon nach der bei dem 1.3-Dibrom-2-amino-anthrachinon angegebenen Methode wurde in einer Ausbeute von 98.1 % ein bei 196° schmelzendes Rohprodukt erhalten, das nach der Reinigung bei 210° schmolz.

0.1173 g Sbst.: 0.1203 g AgBr.

$C_{14}H_6O_2Br_2$ (366). Ber. Br 43.71. Gef. Br 43.64.

1-Amino-2-brom-4-*p*-toluolsulfamino-anthrachinon,

```
                    NH2
  /‾‾\—CO—/‾‾\.Br
  \__/—CO—\__/
                    NH.SO2C7H7
```

wurde durch Erhitzen von 3.81 g 1-Amino-2.4-dibrom-anthrachinon, 2.57 g *p*-Toluolsulfamid, 1.23 g geschmolzenem Kaliumacetat, etwas

[1]) Im D. R.-P. 261270 beschreibt die Badische Anilin- und Sodafabrik die Herstellung von 2-Brom-1-amino-anthrachinon durch Umsetzen von 2.4-Dibrom-1-amino-anthrachinon mit 1-Amino-anthrachinon.

Kupferacetat und 36 ccm Amylalkohol, genau wie das Isomere, hergestellt. Die Ausbeute betrug 4.5 g, das sind 95.5 % der Theorie. Nach dem Umlösen aus Toluol bildet es rötlichbraune glänzende Krystallblätter.

0.1132 g Sbst.: 5.7 ccm N (19°, 760 mm).

$C_{21}H_{15}O_4N_2SBr$ (471). Ber. N 5.94. Gef. N 5.88.

In Ligroin, Äther, Alkohol, Aceton ist es fast unlöslich, Benzol, Toluol, Eisessig lösen es in der Siedehitze ziemlich gut, Nitrobenzol und Pyridin lösen es schon in der Kälte gut, spielend beim Erwärmen. In dem 10-fachen Volumen konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit grüner Farbe auf und beim Erwärmen schlägt die Farbe in schmutzigviolett um. Wasser scheidet aus der Lösung violette Flocken von 1.4-Diamino-2-brom-anthrachinon aus. Die Ausbeute betrug 99.2 % der Theorie. Der Schmelzpunkt lag bei 232° und nach dem Umlösen aus der 80-fachen Menge Toluol stieg er auf 234°. Die Krystalle sind blauviolett gefärbt und glänzen metallisch.

0.1581 g Sbst.: 11.8 ccm N (19°, 762 mm).

$C_{14}H_9O_2N_2Br$ (317). Ber. N 8.83. Gef. N 8.74.

Die Substanz ist fast unlöslich in heißem Ligroin, sehr schwer löslich in Aceton und Alkohol, schwer in Toluol und Essigsäure. Kaltes Pyridin nimmt reichliche Mengen mit violetter Farbe auf.

4-Amino-3-brom-1-anthrachinonyl-anthranilsäure.

Für die Herstellung wurden 3.81 g 1-Amino-2.4-dibrom-anthrachinon, 2.05 g Anthranilsäure, 1.96 g Kaliumacetat, etwas Naturkupfer C und Kupferacetat in 20 ccm Amylalkohol im Ölbade rückfließend auf 150—160° erhitzt. Nach 15 Minuten erstarrte das vorher noch leicht bewegliche Reaktionsgemisch zu einem blauvioletten Krystallbrei. Nach 8 Stunden war die Umsetzung beendigt. Die Masse wurde abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und mit verdünnter Salzsäure aufgekocht, wobei das blaurote Kaliumsalz in die blauviolette Säure überging. (4.35 g, das sind 99.5 % der Theorie). Schmp. 265°. Für die Analyse wurde ein Teil aus der 200-fachen Menge Eisessig umkrystallisiert und blaue verfilzte, bei 276° schmelzende Nadeln erhalten.

0.1529 g Sbst.: 8.1 ccm N (15°, 769 mm).

$C_{21}H_{13}O_4N_2Br$ (437). Ber. N 6.40. Gef. N 6.35.

Die Säure ist unlöslich in Ligroin und Äther, wird sehr wenig von Alkohol und Aceton aufgenommen und ist in siedendem Toluol, Xylol und Essigsäure sehr schwer mit rotvioletter Farbe löslich.

Pyridin löst bei gewöhnlicher Temperatur leicht mit kornblumenblauer Farbe und heißes Nitrobenzol mit blauvioletter Farbe. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit kornblumenblauer Farbe, die beim Erwärmen in rotbraun umschlägt.

4-Amino-3-brom-1.2.1'.2'-anthrachinon-acridon (Formel VI).

2.19 g Brom-amino-anthrachinonyl-anthranilsäure wurden mit 30 g Chlorsulforsäure übergossen, wobei sich die Säure vollständig mit rotbrauner Farbe löste. Nach einem Tage wurde die Lösung in eine Porzellanschale gegossen und an feuchter Luft während 8—10 Tagen stehen gelassen, wobei sich das Sulfat des Acridons in braunvioletten Krystallen ausschied. Diese wurden durch ein gehärtetes Filter filtriert, mit Alkohol gewaschen und wiederholt, bis zur neutralen Reaktion, mit Alkohol ausgekocht. Für die Analyse wurden sie aus der 60—70-fachen Menge Nitrobenzol umkrystallisiert.

0.1752 g Sbst.: 0.3876 g CO_2, 0.0444 g H_2O. — 0.1589 g Sbst.: 8.9 ccm N (21°, 769 mm).

$C_{21}H_{11}O_3N_2Br$ (419). Ber. C 60.14, H 2.62, N 6.68.
Gef. » 60.34, » 2.83, » 6.58.

Das Brom-amino-anthrachinon-acridon bildet aus Nitrobenzol umkrystallisiert kleine, glänzende, dunkelblaue, über 400° schmelzende Nädelchen, die in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich sind. Die Lösung in siedendem Nitrobenzol ist rein blau. Die Küpe ist violettbraun, Baumwolle wird in gleichen Tönen angefärbt, die beim Verhängen blau werden.

1-Amino-2.4-diphenoxy-anthrachinon (Formel VII).

In 50 g geschmolzenes Phenol wurden 11.8 g wasserfreies Kaliumacetat, 5 g Kaliumhydroxyd eingetragen, bis zur Entfernung des Reaktionswassers erhitzt und dann 0.2 g Kupferacetat hinzugefügt. In die heiße Schmelze wurden hierauf 15.2 g 1-Amino-2.4-dibrom-anthrachinon allmählich zugegeben, wobei sich Bromkalium abschied. Zur Beendigung der Reaktion wurde die rotbraune Schmelze 4—6 Stdn. im Ölbade auf 180—190° erhitzt, dann heiß mit Alkohol verdünnt und so lange mit heißem Alkohol gewaschen, bis dieser fast farblos ablief. Die alkoholische Lösung wurde mit Wasser verdünnt, aufgekocht und das ausgeschiedene Amino-diphenoxy-anthrachinon nach dem Filtrieren mit ganz verdünnter Natronlauge ausgekocht. Es hinterblieben 13.1 g hellbraun gefärbtes, bei 172° schmelzendes Roh-

produkt. Zur Reinigung wurde es in Benzol gelöst, wobei geringe Mengen des dunkel gefärbten Nebenproduktes zurückblieben, hierauf wurden durch Kochen mit Tierkohle Spuren von Farbstoff weggenommen und die Substanz beim Erkalten in gelben glänzenden Nadeln vom Schmp. 184° erhalten.

0.1248 g Sbst.: 0.352 g CO_2, 0.0494 g H_2O.

$C_{26}H_{17}O_4N$ (407). Ber. C 76.66, H 4.18.
Gef. » 76.92, » 4.42.

Das Produkt ist sehr schwer löslich in siedendem Äther und Alkohol; es wird gut von heißem Aceton und sehr gut von kochendem Tuluol mit rotbrauner Farbe aufgenommen.

Das in Alkohol unlösliche 4-Phenoxy-2.1-anthrachinon-2'.1'-phenoxazin (Formel VIII) wog nach dem Auskochen mit Wasser und verdünnter Salzsäure 2 g und wurde aus der 70-fachen Menge siedenden Nitrobenbenzols umkrystallisiert und hierbei schöne glänzende, dunkelblaue Krystalle erhalten, die bei 428° schmolzen.

0.1907 g Sbst.: 0.535 g CO_2, 0.0624 g H_2O. — 0.231 g Sbst.: 6.6 ccm N (16°, 772 mm).

$C_{26}H_{15}O_4N$ (405). Ber. C 77.03, H 3.70, N 3.45.
Gef. » 76.52, » 3.66, » 3.42.

Die Substanz ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich, wird sehr schwer von siedendem Pyridin und gut von kochendem Nitrobenzol mit blauer Farbe aufgenommen. Konzentrierte Schwefelsäure wird olivgrün gefärbt. Bei Zusatz von Wasser schieden sich blaue Flocken ab. Es gelang nicht, durch Natronlauge und Hydrosulfit die Substanz zu verküpen.

---

229. A. Hantzsch: Über die Chromoisomerie der Acridoniumsalze.

(Eingegangen am 15. August 1916.)

In meiner Arbeit über »Chromoisomerie von Pyridin-, Chinolin- und Acridinsalzen und deren Deutung als Valenzisomerie«[1]) habe ich diese Isomerie einwandfrei an den Pyridonium- und Methylpyridoniumhaloiden nachgewiesen, gleichzeitig aber auch die Existenz farbverschiedener Chinolin-, Isochinolin-, Acridin-, Kotarnin- und Neokotarnin-

[1]) B. 44, 1783 [1911].

salze festgestellt, die ihrem ganzen Verhalten nach gleichfalls nur als Chromoisomere gedeutet werden können. Dennoch hat Hr. F. Kehrmann, und zwar einzig deshalb, weil sich aus den *holo*-chinoiden rotgelben Methyl-phenazoniumsalzen *meri*-chinoide grüne Salze darstellen lassen, gewisse dunkelgrüne Acridoniumsalze höchst wahrscheinlich auch für *meri*-chinoide, also nicht für isomere Formen erklärt; er hat sogar trotz meiner hierdurch veranlaßten Feststellung, daß *meri*-chinoide Acridoniumsalze unter denselben Bedingungen wie *meri*-chinoide Phenazoniumsalze nicht entstehen, also wahrscheinlich überhaupt nicht bestehen, seit langer Zeit wiederholt Behauptungen aufgestellt und Versuche angekündigt, nach denen die Chromoisomerie der Acridoniumsalze angeblich mindestens in Frage gestellt wird. Demgegenüber habe ich es nunmehr doch für angezeigt gehalten, die Grundlosigkeit dieser Angriffe durch eine erneute und genauere Untersuchung der am deutlichsten in die Augen springenden farbverschiedenen Acridoniumsalze, nämlich der *N*-Methyl-phenyl-acridonium-Sulfite einwandfrei darzutun. Von diesen Salzen $(C_6H_5.C{<}{}^{C_6H_4}_{C_6H_4}{>}N.CH_3)_2SO_3$ sind drei wohlcharakterisierte Formen bekannt (l. c. s. 1795 und 1796):

1. Gelbes Salz, 2. Braunrotes Salz, 3. Grünes Salz,

wozu noch gewisse, namentlich braungrüne Mischsalze kommen. Während ich mich damals darauf beschränken konnte, diese farbverschiedenen Formen indirekt durch ihre »Chromotropien«, d. i. durch ihre wechselseitigen Übergänge und gleichzeitig dadurch, daß sie hierbei Methylphenylacridoniumsulfite bleiben, als Chromoisomere zu erweisen, habe ich nunmehr diese Chromotropien quantitativ verfolgt und so weit vermehrt, bis dadurch gegenüber Hrn. Kehrmanns Behauptung auch das grüne Salz einwandfrei nicht als ein *meri*-chinoides, sondern als ein Isomeres der anderen Sulfite erwiesen wurde.

Ausgangsprodukt war das methylschwefelsaure *N*-Methyl-phenyl-acridonium, das aus reinem Phenylacridin durch etwa zweistündiges Erhitzen mit frisch destilliertem Dimethylsulfat in Benzollösung (statt in Nitrobenzol) und nachheriges Ausfällen mit Äther erhalten und dann nochmals aus warmer alkoholischer Lösung durch Fällen mit Äther gereinigt wurde. Aus 2 Mol. dieses gelben Salzes erhält man nach meiner früheren Vorschrift durch 1 Mol. neutrales Natriumsulfit in wäßriger Lösung zuerst das feste gelbe Sulfit, das aber auch jetzt stets so rasch in das grüne Salz überging, daß es nicht isoliert werden konnte. Etwas beständiger scheint übrigens das gelbe Sulfit des einfachen, nicht methylierten Phenylacridins zu sein.

Das grüne Sulfit ist ein Dihydrat $(C_{20}H_{16}N)_2SO_3 + 2H_2O$; es ist an der Luft und über Chlorcalcium ziemlich beständig, verliert aber

über Schwefelsäure und noch rascher über Phosphorpentoxyd 2 Mol. Wasser[1]):

Gewichtsverlust für 2 H_2O: Ber. 5.5, Gef. 5.3,

geht aber dabei über in das

braune wasserfreie Sulfit, $(C_{20}H_{16}N)_2SO_3$.

Auf diese Weise erhalten, bildet es ein braunes Pulver; an feuchter Luft wird es langsam zuerst braungrün und dann dunkelgrün, geht also (vielleicht über ein braungrünes Mischsalz) allmählich wieder in das grüne Dihydrat über. Rascher wird das braune Salz, wie bereits früher beobachtet, durch Verreiben mit feuchtem Äther wieder grün, doch auch hier nur unter der früher nicht beobachteten Gewichtszunahme; sie betrug 5.5% und entsprach somit genau der Wiederaufnahme von 2 Mol. H_2O.

Mit diesem braunen, pulverförmigen, wasserfreien Sulfit ist das schon früher aus dem Methyl-phenyl-acridol (der Pseudobase des Methyl-phenyl-acridoniumhydrates) durch Schwefeldioxyd in nicht wasserhaltigen Lösungsmitteln entstehende braune Salz identisch; verschieden davon ist aber das durch Umkrystallisieren des braunen und auch des grünen Sulfits aus absolutem Alkohol entstehende gleichfalls braune Salz. Dieses ist ein braunes Monoalkoholat $(C_{20}H_{16}N)_2SO_3 + 1 C_2H_5.OH$; was man am einfachsten dadurch nachweisen kann, daß man das braune wasserfreie Salz in gewogener Menge mit wenig Alkohol übergießt; hierbei gibt es merkwürdiger Weise erst eine grüne Lösung, die aber bei gewöhnlicher Temperatur schon nach wenig Sekunden braun wird und dann bei genügender Konzentration das braune Alkoholat meist mikrokrystallinisch ausscheidet. Verdampft man ohne zu filtrieren und zur Vermeidung von Oxydation möglichst rasch in einen elektrisch heizbaren Vakuum-Exsiccator (der übrigens auch bei den später folgenden ähnlichen Versuchen fast stets verwendet wurde), so ergab sich

Gewichtszunahme für 1 $C_2H_5.OH$. Ber. 11.5. Gef. 10.3.

Der Alkoholgehalt wurde zweifellos deshalb etwas zu niedrig gefunden, weil das Salz in dem erwärmten Exsiccator bereits etwas Alkohol verloren hatte. Im übrigen ist dieses Alkoholat viel beständiger als die beiden vorher beschriebenen Salze, denn es bleibt an der Luft, sowie auch über Schwefelsäure und sogar Phosphorpentoxyd anscheinend beliebig lange unverändert.

---

[1]) Der Wassergehalt des grünen Salzes konnte bei der früher allein ausgeführten Schwefelbestimmung nicht bemerkt werden, da er bei dem hohen Molgewicht des Sulfites von 620 den Schwefelgehalt nur innerhalb der Versuchsfehler beeinflußt; letzterer beträgt für wasserfreies Salz 5.17%, für Dihydrat 4.91%; gefunden wurde 4.89% S.

Aus Alkohol krystallisiert es beim langsamen Verdunsten in den bereits früher beschriebenen, schönen dicken, fast schwarz erscheinenden Tafeln, aus der heiß gesättigten Lösung beim Abkühlen in feineren, braunrot schimmernden Kryställchen. Alle diese verschieden aussehenden Salze geben aber denselben braunen Strich und bestätigen damit wieder, daß die Oberflächenfarbe solcher Krystalle je nach ihrer Größe anscheinend merklich wechseln kann.

Gegen Amylalkohol verhält sich das braune wasserfreie und das grüne wasserhaltige Salz ähnlich wie gegen Äthylalkohol, nur daß die anfangs auch grüne Lösungsfarbe langsamer in braun umschlägt. Abweichender ist das Verhalten gegen Methylalkohol. Alle drei Salze werden von ihm viel leichter, aber niemals grün, sondern höchstens anfangs braun, aber schon bei mäßiger Verdünnung gelb gelöst, und enthalten dann natürlich das im festen Zustande sehr unbeständige gelbe Sulfit; beim Verdunsten im Vakuumexsiccator hinterbleibt wieder ein braunes Salz, aber nicht als Methylat, sondern frei von Lösungsmittel, denn bei einem solchen quantitativ angestellten Versuch wurde das ursprüngliche wasserfreie, braune Salz ohne Gewichtszunahme zurückerhalten.

Das bereits früher beschriebene charakteristische Verhalten gegenüber Chloroform gilt für alle vorher beschriebenen Salze: sie werden von Chloroform anfangs leicht und (wie in Alkohol) zuerst mit intensiv grüner Farbe gelöst; doch werden diese Lösungen rasch — und zwar die des wasserfreien braunen Salzes am schnellsten — braun, um dann ein braunrotes Salz abzuscheiden. Zu diesen Versuchen ist jedoch reines Chloroform zu verwenden, wie man es am einfachsten aus dem käuflichen Präparat erst durch wiederholtes Schütteln mit konzentrierter Schwefelsäure, dann mit konzentriertem Ammoniak, hierauf mit Wasser bis zum Verschwinden der Ammoniakreaktion und schließlich durch Trocknen und Aufbewahren über Kaliumcarbonat im Dunkeln erhält. Nur dann erzielt man sicher die folgenden Resultate; ohnedem beobachtet man bisweilen abweichende Erscheinungen.

Das so erhaltene braunrote Salz ist eine Chloroform-Verbindung, $(C_{20}H_{16}N)_2SO_3 + \frac{1}{2}CHCl_3$, in der das Chloroform so außerordentlich fest haftet, daß seine Gegenwart früher und anfangs auch jetzt längere Zeit verborgen blieb[1]). Obige Formel ergab sich

[1]) Zur Vermeidung von Mißverständnissen sei erwähnt, daß die früher (B. **44**, 78 [1911]) angegebene Analyse des braunen Salzes, obwohl sie im Anschluß an die Besprechung des durch Chloroform erhaltenen Salzes angeführt ist, sich nicht auf das chloroformhaltige, sondern auf das aus Methylphenylacridol durch Schwefeldioxyd erhaltene braune, jetzt als wasserfrei

am einfachsten durch die Gewichtszunahme des wasserfreien Salzes beim Übergießen mit Chloroform und nachheriges Eindunsten im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz.

Gewichtszunahme für $^1/_2$ $CHCl_3$. Ber. 14.9. Gef. 15.1.

Daß auch das Dihydrat bei gleicher Behandlung unter Verlust von $2H_2O$ in dieselbe Chloroformverbindung übergeht, zeigen die folgenden, genügend stimmenden Analysen:

Für Ersatz von $2H_2O$ durch $^1/_2$ $CHCl_3$ Gewichtszunahme. Ber. 9.6.
» . Gef. 10.3, 9.8, 9.6.

Schließlich gilt dasselbe auch für das Monoalkoholat; hier war die für Ersatz von $1C_2H_6O$ durch $^1/_2$ $CHCl_3$ berechnete Gewichtszunahme von 2.6 % genau so groß, wie die gefundene.

Die Chloroformverbindung ist geruchlos und so stabil, daß man das gebundene Chloroform nur durch die üblichen Reaktionen organischer Chlorverbindungen bequem nachweisen kann.

An trockner Luft und über Schwefelsäure ist sie anscheinend beliebig lange haltbar und verliert selbst beim Erwärmen über den Siedepunkt des Chloroforms nur so langsam und meist auch unter partieller Zersetzung an Gewicht, daß niemals das gesamte Chloroform unter Hinterlassung des einheitlichen braunen Salzes glatt abgespalten werden konnte. Auch durch Kochen mit Wasser wird es, hauptsächlich wegen seiner Schwerlöslichkeit, nur sehr langsam in das grüne Dihydrat verwandelt; und noch langsamer erfolgt diese Umwandlung an feuchter Luft. Am glattesten und quantitativ verläuft sie bei dem bereits früher aufgefundenen, aber damals als einfacher Übergang von braunrotem in grünes Sulfit aufgefaßtem Vorgange des Verreibens von fein gepulvertem Chloroformsalz mit wasserhaltigem Äther, bis alle Partikelchen nicht mehr einen braunroten, sondern einen grünen Strich zeigen.

Für Ersatz von $^1/_2$ $CHCl_3$ durch $2H_2O$ Gewichtsverlust. Ber. 3.6.
» . Gef. 3.6.

Am raschesten wird das Chloroformsalz durch Übergießen mit etwas Methylalkohol zersetzt; unter deutlichem Geruch nach Chloroform verwandelt es sich hierbei wieder in das braune, lösungsmittelfreie Sulfit.

---

erkannte Salz bezieht und hierfür stimmt. Daß diese Salze damals nicht voneinander geschieden wurden, lag daran, weil in dieser ersten Mitteilung die geringen Unterschiede in der Farbe und im Verhalten zwischen dem »Chloroformsalz« und den anderen braunen Salzen noch nicht erkannt und deshalb alle diese Salze unter der Bezeichnung »braunes« Sulfit zusammengefaßt wurden.

Die bisherige Untersuchung dieser Sulfite hat zwar drei verschiedene braune Salze, aber bisher nur ein einziges grünes Salz, nämlich das Dihydrat, ergeben. Zum direkten Nachweis der Chromoisomerie fehlten aber noch die entsprechenden grünen Salze, namentlich das dem braunen, wasserfreien Sulfit isomere, grüne, wasserfreie Salz, da aus dem grünen Dihydrat durch Entwässerung nicht ein grünes, sondern ein braunes Salz entsteht.

Dieses Ziel ließ sich endlich auf Grund der Beobachtung erreichen, daß das wasserfreie, braune Salz sich wenigstens vorübergehend in Chloroform grün löst, daß also diese Lösung ein grünes Salz enthalten muß, ehe sie mit meßbarer Geschwindigkeit in braun umschlägt. Es war deshalb zu erwarten, daß dieses braune Salz in anderen chloroformähnlichen Lösungsmitteln beständigere grüne Lösungen erzeugen und aus diesen auch als festes, grünes Salz abgeschieden werden könnte. Dies hat sich tatsächlich bestätigt. Reines, symmetrisches Tetrachloräthan löst alle vorher besprochenen Sulfite leicht mit intensiv smaragdgrüner Farbe, die sich im Unterschiede zu der nur anfangs grünen Chloroformlösung beliebig lange hält. Beim Eindunsten der möglichst konzentrierten Lösung des wasserfreien braunen Salzes im geheizten Vakuumexsiccator und häufigem Umrühren erhält man allerdings auch hier eine braune Tetrachloräthan-Verbindung, welche wohl die Formel $(C_{20}H_{16}N)_2SO_3 + C_2H_2Cl_4$ besitzt. Daß hierbei nach eingetretener Gewichtskonstanz statt der berechneten Gewichtszunahme von 27.1% nur eine solche von 23.8%, also reichlich 3% Tetrachloräthan zu wenig gefunden wurde, ist darum unwesentlich, weil dieses Salz durch Methylalkohol wieder mit einem Gewichtsverlust von reichlich 23% das ursprüngliche braune Salz ergab. Es hatte sich also das addierte 1 Mol. Tetrachloräthan im erwärmten Exsiccator zu einem kleinen Betrage bereits verflüchtigt.

Bemerkenswerter war aber, daß aus der grünen Tetrachloräthanlösung durch reinen Petroläther bisweilen grünstichige Salze gefällt wurden, deren grüner Stich um so deutlicher wurde, je plötzlicher die Salze sich abschieden. Und wenn sie auch beim Trocknen wieder braunstichiger wurden, so deutete dies doch bereits auf die Existenz eines festen, wasserfreien, grünen Sulfits, also auf die Existenz der zwei Chromisomeren hin.

Das unter diesen Versuchsbedingungen, d. i. gegen Tetrachloräthan im festen Zustand noch sehr labile grüne Salz ist nun aber gegenüber Pentachloräthan viel beständiger und aus dieser Lösung isolierbar. Das ursprüngliche wasserfreie, braune Salz (nicht aber das braune Alkoholat) löst sich in Pentachloräthan, obgleich ziemlich schwer, gleichfalls mit grüner Farbe; beim Verdunsten im geheizten Vakuumexsiccator bis zur Gewichtskonstanz erhält man allerdings

auch hier eine braune Pentachloräthan-Verbindung, $(C_{20}H_{16}N)_2SO_3 + \frac{1}{2} C_2HCl_5$;

Gewichtszunahme für $\frac{1}{2} C_2HCl_5$. Ber. 16.2. Gef. 16.3;

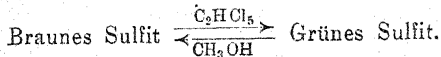
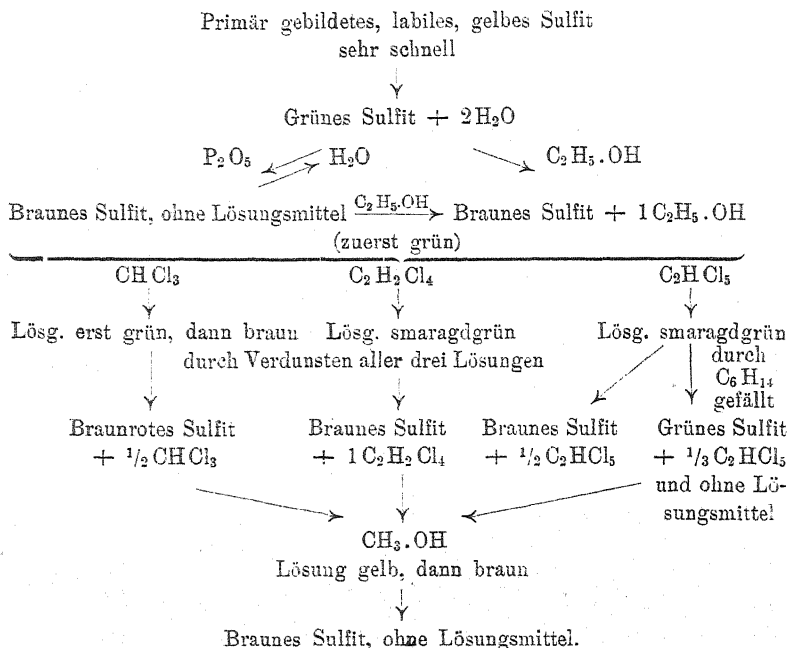
sie ist luftbeständig und besitzt kaum den campherähnlichen Geruch des Pentachloräthans, geht aber durch Befeuchten mit Methylalkohol wieder quantitativ in das ursprüngliche, lösungsmittelfreie Sulfit über. Scheidet man jedoch aus der konzentrierten grünen Pentachloräthanlösung das Salz plötzlich ab und entfernt den Überschuß des Lösungsmittels rasch durch Petroläther, so erhält man die an sich labilen grünen Salze, die also durch plötzlichen Übergang aus der stabilen, grünen Lösung in den festen Zustand an der bei langsamer Ausscheidung leicht erfolgenden Umlagerung in die im festen Zustande stabilen, braunen Salze gehindert werden und dann, infolge der sehr geringen Umwandlungsfähigkeit in starrer Form, sehr gut isoliert werden können.

Am besten verfährt man folgendermaßen: Etwa 0.2—0.3 g wasserfreies, braunes Sulfit wird tropfenweise mit Pentachloräthan verrührt, wobei es sich anfangs löst, bald aber undeutlich krystallinisch wieder fest wird. Alsdann verrührt man die Masse mit Hexan oder mit reinem Petroläther, der sich im Vakuum ohne Rückstand verflüchtigt, und erhält so die Gesamtmenge des ursprünglich braunen Salzes als grünes Salz; man wäscht und dekantiert noch solange mit frischem Petroläther, bis eine Flüssigkeitsprobe nach Verdunsten des Petroläthers keinen campherähnlich riechenden Rückstand mehr hinterläßt. Dieses primäre, Salz ist eine grüne Pentachloräthan-Verbindung von der Formel $(C_{20}H_{16}N)_2SO_3 + \frac{1}{3} C_2HCl_5$.

Gewichtszunahme für $\frac{1}{3} C_2HCl_5$. Ber. 10.8. Gef. 10.5.

Es verlor aber beim weiteren Digerieren mit Petroläther ohne Farbänderung noch solange an Gewicht, bis es ebensoviel wog als das ursprüngliche braune Salz — und ist alsdann also das gesuchte lösungsmittel-freie grüne Sulfit, $(C_{20}H_{16}N)_2SO_3$. Nur wegen seiner feinen Zerteilung erscheint es lichter grün als die kompakten Krystalle des grünen Dihydrats; der Strich des fein zerriebenen Dihydrats ist von dem des reinen grünen Sulfits nicht zu unterscheiden. Auf die übliche Weise mit Methylalkohol behandelt, verwandelt es sich ohne Gewichtsveränderung wieder in das ursprüngliche braune Salz. Durch Erhitzen kann es dagegen wegen partieller Zersetzung nicht so glatt zurückisomerisiert werden.

Hiermit ist das Problem gelöst: das grüne Salz ist dem braunen chromoisomer; die Umwandlung läßt sich in knappster Form folgendermaßen darstellen:

$$\text{Braunes Sulfit} \underset{CH_3OH}{\overset{C_2HCl_5}{\rightleftarrows}} \text{Grünes Sulfit.}$$

Ausführlicher werden die genetischen Beziehungen der chromoisomeren Acridonium-Sulfite und ihre wechselseitigen Übergänge durch folgendes, natürlich nicht vollständiges Schema dargestellt:

Durch die genauere Untersuchung dieser Chromoisomerie der Acridoniumsulfite und das obige Umwandlungsschema ihrer Chromotropien werden die wesentlichen früheren, mehr qualitativen Beobachtungen [1]) bestätigt. Diese Resultate lassen sich jetzt bestimmter folgendermaßen zusammenfassen:

[1]) Einige frühere Angaben sind jetzt allerdings zu berichtigen, so vor allem die von der gegenseitigen Umwandlung zwischen braunem und grünem Sulfit ohne Gewichtsveränderung und einige spezielle Bedingungen dieses Überganges; was zweifellos vor allem darauf zurückzuführen ist, daß bei den früher nicht allseitig quantitativ verfolgten Übergängen die verschiedenen braunen Salze, namentlich das wasserfreie und das alkoholhaltige Salz, für identisch gehalten wurden, obgleich sie sich z. B. bei der Aufbewahrung über Chlorcalcium und Schwefelsäure sowie an der Luft verschieden verhalten; vielleicht z. T. auch darauf, daß der Wassergehalt des grünen Salzes übersehen und bisweilen nicht völlig reine Lösungsmittel, namentlich Chloroform, verwendet worden waren.

Die chromoisomeren Acridoniumsalze und speziell die *N*-Methyl-phenyl-acridoniumsulfite können, wie schon früher angegeben, in drei Reihen bestehen:

1. Gelbe Salze, als Sulfite labil, aber in gewissen Lösungen stabil.
2. Braune (braunrote bis dunkelbraune) Salze, zu denen von den Sulfiten gehören: stabiles Salz ohne Lösungsmittel, Salz mit $1\,C_2H_5.OH$, Salz mit $^1/_2\,CHCl_3$, Salz mit $1\,C_2H_2Cl_4$, Salz mit $^1/_2\,C_2HCl_5$.
3. Grüne Salze, zu denen von den Sulfiten gehören: Salz ohne Lösungsmittel, Salz + $^1/_3\,C_2HCl_3$, Salz + $2\,H_2O$.

Diese Zusammenstellung läßt besonders deutlich erkennen, daß die Farbverschiedenheit auch hier nicht vom Lösungsmittel bedingt ist, und daß durch Addition verschiedener Lösungsmittel die Farbe der festen Salze nur indirekt, und zwar dadurch verändert wird, daß die Beständigkeit der Chromoisomeren durch verschiedene, in festem Zustand addierte Lösungsmittel verschieden variiert.

Dasselbe gilt natürlich für die gelösten Salze. Auch hier bestehen drei verschiedenfarbige Lösungen, also speziell von den Sulfiten:

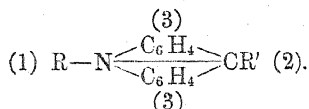
1. Gelbe Lösungen: in H_2O, $CH_3.OH$, $CH_3.CN$, $C_6H_5.NO_2$, u. a.
2. Braune Lösungen: in $C_2H_5.OH$ und den übrigen Alkoholen.
3. Grüne Lösungen: in $C_2H_5.OH$ und $CHCl_3$ labil, in $C_2H_2Cl_4$ und C_2HCl_5 stabil.

Diese Lösungen sind also die der gleichfarbigen, festen Chromoisomeren; ihre Farbe wird wieder nur durch die Natur der Lösungsmittel, aber nicht etwa durch Dissoziationsphänomene bestimmt, wie denn z. B. alle Sulfite in dem stark dissoziierenden Methylalkohol und dem praktisch nicht dissoziierenden Nitrobenzol gleichartig als das in diesen Medien völlig stabile gelbe Salz gelöst werden. Die drei verschiedenfarbigen Lösungen werden, ähnlich wie gewisse feste Salze in Form sogen. Mischsalze, in gewissen Lösungsmitteln durch Mischfarben mit einander verbunden und enthalten dann natürlich Lösungsgleichgewichte der Chromoisomeren, was z. B. für die braungrüne Pyridinlösung und die konzentrierte braungelbe Methylalkohollösung gilt.

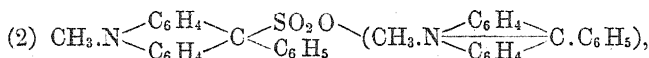
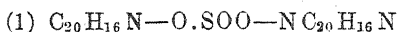
Die Deutung und Formulierung der chromoisomeren Sulfite läßt drei Möglichkeiten zu, von denen aber keine die schon früher angenommene Valenzisomerie entbehren kann.

Erstens kann es sich hierbei überhaupt nur um Valenzisomerie handeln, die, wie früher bereits entwickelt, auf der Annahme beruht, daß das Anion eines Ammonium-Kations nicht direkt am Stickstoff

und auch nicht an dem Gesamtkomplex, sondern an eine bestimmte der vier direkt an den Stickstoff gebundenen Gruppen fixiert ist. Dadurch entstehen »valenzisomere« Ammoniumsalze, also z. B. von Ammoniumsalzen von der Form $(R_3NR')X$ zwei Isomere: $X\text{-}(R_3NR')$ und $(R_3NR')\text{-}X$. Dem entsprechen z. B. die zwei chromoisomeren, farblosen und gelben Pyridoniumsalze $X\text{-}(R.N:C_5H_5)$ und $(R.N:C_5H_5)\text{-}X$ und danach auch die drei Formen der chromoisomeren Acridoniumsalze, da die Acridonium-Kationen drei (mit Ziffern bezeichnete) verschiedene Bindestellen für das Anion aufweisen:

$$(1)\ R-N\begin{matrix}\overset{(3)}{\diagup C_6H_4 \diagdown} \\ \underset{(3)}{\diagdown C_6H_4 \diagup}\end{matrix}CR'\ (2).$$

Speziell für die Chromoisomerie der Acridoniumsulfite kommen aber noch die folgenden Möglichkeiten hinzu: nämlich zweitens die Annahme der bekannten Möglichkeit einer Strukturisomerie der schwefligsauren Salze; also im speziellen Falle eine Isomerie zwischen echtem Acridoniumsulfit (1) und acridol-sulfonsaurem Acridonium (2):

$$(1)\ C_{20}H_{16}N-O.SOO-NC_{20}H_{16}N$$

$$(2)\ CH_3.N\begin{matrix}\diagup C_6H_4 \diagdown \\ \diagdown C_6H_4 \diagup\end{matrix}C\begin{matrix}\diagup SO_2O \diagdown \\ \diagdown C_6H_5\end{matrix}(CH_3.N\begin{matrix}\diagup C_6H_4 \diagdown \\ \diagdown C_6H_4 \diagup\end{matrix}C.C_6H_5),$$

Alsdann wäre das Sulfonat (2) das Analogen der von mir entdeckten farblosen, acridolsulfonsauren Alkalien [1]), müßte aber, wie alle normalen Acridinsalze, gelb sein. Danach würde das gelbe Sulfit dieser Formel entsprechen, die braunen und grünen Salze würden aber auch dann Valenzisomere bleiben.

Drittens könnte die Chromoisomerie der Sulfite $SO_3(C_{20}H_{16}N)_2$ auch dadurch erzeugt werden, daß die an das zweiwertige Sulfition gebundenen Acridoniumionen im Sinne der ersterwähnten Auffassung als Valenzisomere verschieden wären. Da sich hierbei jedoch für die obige Formel (1) sechs Möglichkeiten, also sechs Chromoisomere ergeben, ist diese komplizierteste Annahme am wenigsten wahrscheinlich. Eine Entscheidung über diese Fragen ist gegenwärtig begreiflicherweise nicht möglich.

Sicher unmöglich ist aber die nach Hrn. Kehrmann »sehr wahrscheinliche Annahme«, daß die dunkelfarbigen, namentlich die grünen Acridoniumsalze wegen ihrer äußeren Ähnlichkeit mit den grünen *meri*-chinoiden Phenazoniumsalzen, die den heller farbigen Salzen zugehörigen *meri*-chinoiden Salze seien. Denn gerade die grünen Acridoniumsalze sind sicher Chromoisomere der braunen Salze. Hrn.

[1]) B. 42, 79 [1909].

Kehrmanns seit fast drei Jahren wiederholte Anzweiflungen und Angriffe, die freilich schon von Anfang an mit dem Verhalten dieser farbverschiedenen Sulfite unvereinbar und deshalb unbegründet waren, und die schließlich mangels einer experimentellen Begründung in Behauptungen des Inhalts gipfelten, daß er »zeigen werde, was von dieser sogenannten Chromoisomerie der Acridinsalze zu halten ist«, können also, da sie lediglich ein Charakteristikum für diese Art der Polemik sind, auf sich beruhen.

Hrn. Dr. M. Dabelow, der die obigen Versuche in einigen Wochen ausgeführt hat, danke ich für seine Mitwirkung bestens.

---

230. Carl Bülow und Peter Neber: Über die Einwirkung von Cyankalium auf Oxalmonoester-[2.4-dichlor-phenylhydrazon]-säure-chlorid (Umwandlung von Acet- in Cyan-essigester-Derivate).

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]
(Eingegangen am 30. Januar 1914.)

Haller[1]) fand vor 28 Jahren, daß sich die Natriumverbindung des Cyan-essigsäureesters mit neutralen Diazoniumsalzen verkuppeln läßt. Die Reaktionsendkörper faßt er als wahre Azoverbindungen der Formel $[C_6H_5.N:N].\overset{*}{C}H(CN).COOR$ auf, deren saure Natur durch das Methinwasserstoffatom* bedingt sein soll; denn sie lösen sich unverändert auf in kalten, stark verdünnten, ätzenden und selbst in schwachen, kohlensauren Alkalilaugen.

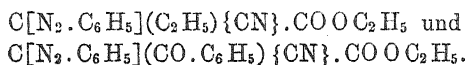
1892 teilte Krückeberg[2]) mit, daß man im Gegensatz zur vorstehenden ersten Beobachtung kein einheitliches Produkt erhält, wenn man Phenyldiazoniumchlorid mit dem aliphatischen Komponenten in essigsaurer Lösung zusammenlegt.

Denn löst man es in alkoholischem Kali und fügt nachher die berechnete Menge Säure hinzu, so fällt ein gereinigt bei 82° schmelzender Körper aus, während man einen ganz anderen, sich erst bei (108°) 125° verflüssigenden erhält, wenn die Salze durch stark überschüssige Mineralsäure zerlegt werden. Der zweite kann wieder in den ersten zurückverwandelt werden, indem man ihn auf 130° erhitzt, und der erste in den zweiten, wenn man ihn mit Essigsäureanhydrid kocht.

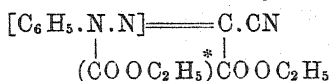
---

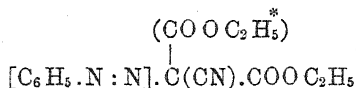
[1]) Haller, C. r. **106**, 1171 [1888].
[2]) Krückeberg, J. pr. [2] **46**, 579 [1892].

Aus dem Kaliumsalz, welches jene beiden isomeren Ester liefert, gewinnt man mit Jodäthyl oder Benzoylchlorid die einheitlichen Verbindungen:

$$C[N_2.C_6H_5](C_2H_5)\{CN\}.COOC_2H_5 \text{ und}$$
$$C[N_2.C_6H_5](CO.C_6H_5)\{CN\}.COOC_2H_5.$$

Außerdem aber ist noch besonders bemerkenswert, daß das gleiche, bei 275° schmelzende Amid entsteht, wenn man die zwei Isomeren mit starkem, alkoholischem Ammoniak behandelt.

Haller und Brancovici[1]) isolierten ein Jahr später durch fraktionierte Krystallisation ebenfalls die α- und β-Modifikation (Schmp. 124° und 85°) der Cyanessigester-Kombinationen und werfen zuerst die Frage auf, ohne den Versuch zu machen, sie abschließend zu beantworten, ob man die beiden Verbindungen als stereoisomere oder als Azo- und Hydrazonkörper anzusehen habe. Im gleichen Jahre bestätigt Krückeberg[2]) die Hallerschen Beobachtungen, gewinnt das niedriger schmelzende Isomere glatt durch Zerlegung des Kaliumsalzes mittels Kohlensäure, verseift die Benzoylderivate des »Benzolazo-cyanessigsäureesters« zu den entsprechenden Säuren — ohne daß dabei die Nitrilgruppe irgendwie in Mitleidenschaft gezogen wird — und erteilt dem Chlorkohlensäureester-Abkömmling, welcher sich im übrigen wie der entsprechende Benzoylkörper verhält, die Konstitution eines substituierten Hydrazons:

$$\begin{array}{c} [C_6H_5.N.N]{=\!=\!=}C.CN \\ \quad | \qquad\quad {*}| \\ (COOC_2H_5)COOC_2H_5 \end{array}$$

Seine Versuche, zum stellungsisomeren fett-aromatischen Azokörper:

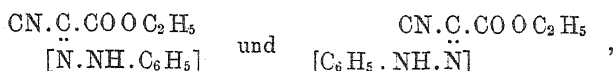
$$\begin{array}{c} \qquad\qquad (COOC_2\overset{*}{H_5}) \\ \qquad\qquad | \\ [C_6H_5.N:N].C(CN).COOC_2H_5 \end{array},$$

oder ähnlich substituierten Verbindungen, durch Kombination von Diazobenzol mit Cyan-malonsäureester, Benzoyl- oder Äthylcyanessigester zu gelangen, lieferten kein greifbares Endresultat[3]).

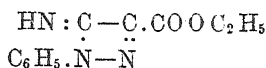
In der letzten, experimentell erweiterten Abhandlung, in welcher neue labile α- und stabile β-Kombinationen des Cyanessigesters und deren Umsetzungen beschrieben werden, kommt Krückeberg[4]) — ohne irgendwelche Beweise zu erbringen — zu der Behauptung: Für

---

[1]) Haller und Brancovici, C. r. **116**, 714—718 [1893].
[2]) Krückeberg, J. pr. [2] **47**, 591 [1893].
[3]) Bülow und Hailer, B. **35**, 915—938 [1902].
[4]) Krückeberg, J. pr. [2] **49**, 321 [1894].

die stabilen β-Verbindungen sei anzunehmen, daß sie — als Ester der Hydrazon-essigsäure — die Formel [R.NH*.N]:C(CN).COOR besitzen. Ihr Kaliumsalz, durch Ersatz des Imidwasserstoffatomes* entstehend, soll ein Abkömmling dieser β-Verbindungen sein. Zur Erklärung der α, β-Isomerie müsse man entweder die Haller-Bancovicische stereochemische Formulierung:

$$\begin{matrix} CN.\underset{..}{C}.COOC_2H_5 \\ [\ddot{N}.NH.C_6H_5] \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} CN.\underset{..}{C}.COOC_2H_5 \\ [C_6H_5.NH.\ddot{N}] \end{matrix},$$

die Desmotropie der Verbindungen als Azo- und Hydrazonkörper, oder endlich die für die α-Kombinationen durch das Formelbild:

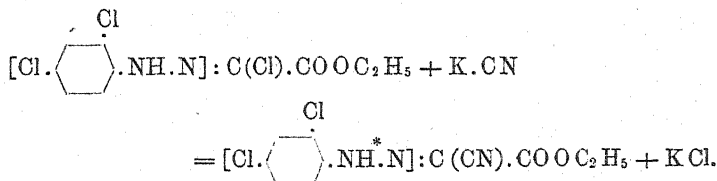
$$\begin{matrix} HN:C-C.COOC_2H_5 \\ C_6H_5.N-N \end{matrix}$$

ausgedrückte Struktur in Erwägung ziehen.

Einige weitere Arbeiten von Uhlmann[1]), B. Marquardt[2]), G. Favrel[3]), H. Weisbach[4]), W. Lax[5]) und Bowack und Lapworth[6]) lieferten zur Aufklärung des Gebietes kein neues experimentelles, sondern nur präparatives Material. Hantzsch und Thompson halten alle von früheren Experimentatoren[7]) aufgefundenen α- und β-Formen für »stereoisomere« Körper.

Wir haben nun im vorigen Jahre einen völlig neuen Weg aufgefunden, der uns durch übersichtlichen Verlauf zu den Hydrazonen der Cyan-glyoxylsäureester führt: Läßt man das Oxalmonoester-[2.4-dichlor-phenylhydrazon]-säure-chlorid in absolutalkoholischer Lösung auf Cyankalium einwirken, so verläuft die Reaktion in ihrem wesentlichen Teile nach der Gleichung:

$$[Cl.C_6H_3(Cl).NH.N]:C(Cl).COOC_2H_5 + K.CN$$

$$= [Cl.C_6H_3(Cl).NH^{*}.N]:C(CN).COOC_2H_5 + KCl.$$

---

[1]) Uhlmann, J. pr. [2] **51**, 217 [1895].

[2]) B. Marquardt, J. pr. [2] **52**, 164 [1895].

[3]) G. Favrel, C. r. **122**, 844—846 [1896]; **127**, 116—118 [1898]; **131**, 190—192 [1900]; Bl. [3] **19**, 438 [1898]; **27**, 104—124 [1902].

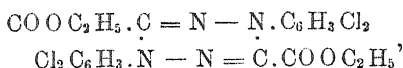
[4]) H. Weisbach, J. pr. [2] **57**, 206 [1898].

[5]) W. Lax, J. pr. [2] **63**, 1 [1901].

[6]) Bowack und Lapworth, Soc. **85**, 42—46 [1904].

[7]) Hantzsch und Thompson, B. **38**, 2266 [1905].

Nebenher wirkt aber auch noch das blausaure Alkali auf je zwei Moleküle des reaktionsfähigen Chlorids ein, ihnen Salzsäure entziehend. Dadurch entstehen Körper von der Zusammensetzung:

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5.\dot{C} = N - \dot{N}.C_6H_3Cl_2 \\ Cl_2C_6H_3.N - N = C.COOC_2H_5 \end{array},$$

deren weiteres Studium Hr. Lapworth[1]) übernehmen will.

Genau den gleichen, in Hauptreaktion entstehenden Körper erhält man durch Kupplung diazotierten reinsten 2.4-Dichlor-anilins (Kahlbaum) mit Cyan-essigester in alkoholisch-essigsaurer Lösung, wobei das niederschmelzende Isomere entsteht, und seine Umwandlung durch Kochen mit Eisessig.

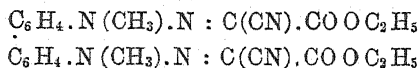
Dies »stabile β-Kondensationsprodukt«, dessen Konstitution sich aus unserer Chlorid-Synthese mit Sicherheit ableitet, krystallisiert in gelben, breiten, bei 177° schmelzenden Nadeln. Seine schwach sauren Eigenschaften müssen durch das Imidwasserstoffatom* der Hydrazongruppe bedingt sein, da ein anderes bewegliches H-Atom im Molekül überhaupt nicht vorhanden ist. Zerlegt man die wäßrige Lösung seines Kaliumsalzes durch Kohlensäure, so fällt das 2.4-Dichlorphenylhydrazon unverändert aus, behandelt man sie jedoch mit stark überschüssiger Mineralsäure, so erhält man eine isomere **weiße**, bei 103—103 ½° schmelzende, labile Verbindung, deren Verflüssigungspunkt langsam höher steigt, wenn man sie längere Zeit im evakuierten Exsiccator über Schwefelsäure liegen läßt. Schneller vollzieht sich die Umwandlung des α- in den β-Körper im Trockenschrank bei 60° oder höher und glatt bei 130°.

Diese beiden isomeren Verbindungen liefern, rückwärts laufend, dasselbe ursprüngliche, gelbe Kaliumsalz, das uns in weiterer Reaktion mit Dimethylsulfat zu einem indifferenten, weißen Methylderivat führt.

Es blieb uns zur Aufklärung des Molekularbaues noch übrig, die Stellung des reaktiven Wasserstoffatomes experimentell zu ermitteln.

Ein mißglückter Versuch nach dieser Richtung hin liegt vor. Favrel[2]) erhielt durch Methylierung der Kombination von Tetrazodiphenyl mit 2 Molekülen Cyanessigester einen Körper, dem er die Zusammensetzung:

$$\begin{array}{l} \dot{C}_6H_4.N(CH_3).N : C(CN).COOC_2H_5 \\ C_6H_4.N(CH_3).N : C(CN).COOC_2H_5 \end{array}$$

---

[1]) Lapworth und Bowack, Soc. 87, 1856 [1905].
[2]) G. Favrel, Bl. [3] 27, 104—124 [1902].

zuerteilt. Ihn aufzuspalten gelang ihm mit allen angewandten Hilfsmitteln indessen nicht.

Reduziert man unser neues Methylierungsprodukt nach später beschriebener Methode und acetyliert den faßbaren, basischen Spaltkörper, so bekommt man ein Präparat, das seiner prozentischen und seinem chemischen Verhalten gemäß als Dichlor-methyl-acetanilid zu bezeichnen ist.

Andererseits aber kann man die monomethylierte Base in ein Nitroso-alkylamin überführen.

Aus diesen Versuchen geht also eines mit aller Sicherheit hervor: es sitzt das saure reaktionsfähige Wasserstoffatom nicht nur der stabilen, sondern auch der labilen Form der Grundkörper an jenem Stickstoffatom, welches dem Dichlorphenylrest benachbart ist.

Durch diese Tatsache wird die zuerst von Haller und Brancovici in Erwägung gezogene Azoformel: [R.N:N].CH*(CN).COOR' mit saurem Methinwasserstoff* für das intensiver gefärbte der beiden Kupplungsprodukte aus Diazoniumsalz und Cyanessigester völlig ausgeschlossen; denn es müßte in diesem Falle, nach seiner Methylierung und reduktiven Aufspaltung, ein primäres, aromatisches Amin entstehen, während sich tatsächlich ein sekundäres bildet.

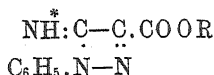
Dieses Faktum ist gleichzeitig ein weiterer, erwünschter Beweis für den von Bülow aufgestellten Lehrsatz, daß aus aromatischen Diazoniumverbindungen und aliphatischen Komponenten mit einer »reaktionsfähigen« Methylengruppe nicht, wie in allen anderen Fällen, Azokörper, sondern Hydrazone entstehen, wenn eines der beiden Wasserstoffatome keine Gelegenheit hat, an einen benachbarten Keto-Sauerstoff zu wandern[1]).

Im vorliegenden Molekulargefüge fehlt ein solches Sauerstoffatom. Fernerhin würde es rein theoretisch nicht ausgeschlossen sein, daß das H*-Atom zum benachbarten Stickstoff des Cyans wanderte im Sinne der Formel: [R.N:N].C(C:NH*).COOR.

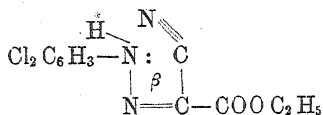
Auch eine so zusammengesetzte Verbindung müßte Alkalisalze bilden, die durch Kohlensäure zerlegbar sind. Da ihr Methylierungsprodukt reduktiv gespalten, indessen kein sekundäres, aromatisches Amin liefern kann, so ist diese Annahme von vornherein unhaltbar,

[1]) Bülow und Ganghofer, B. 37, 4170 [1904].

und aus demselben experimentellen Grunde wird endlich die von Krückeberg aufgestellte dritte Formel:

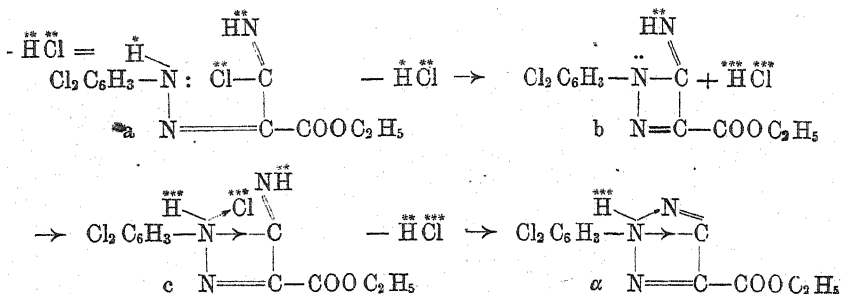
$$\begin{array}{l} \overset{*}{NH}:C-C.COOR \\ \quad C_6H_5.N-N \end{array}$$

hinfällig.

Die primäre, gelb gefärbte, stabile β-Verbindung (Schmp. 177°) ist ihrer neuen Bildung gemäß unzweifelhaft ein Hydrazon, dem wir die rationellere Formel:

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad \overset{*}{H}\diagdown \quad N\diagdown\!\!\diagdown \\ Cl_2C_6H_3-N : \quad C \\ \qquad\qquad\; | \;\; \beta \;\; | \\ \qquad\qquad N=C-COOC_2H_5 \end{array}$$

zuerteilen. Durch überschüssige Salzsäure geht es in den labilen α-Körper über, wobei es durch Anlagerung und Wiederabspaltung von Chlorwasserstoff die nicht faßbaren Zwischenstufen a, b und c:

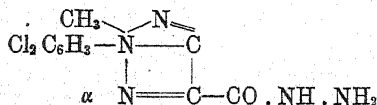
$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \overset{**}{H}N \\ -\overset{**}{H}\overset{**}{Cl} = \;\overset{*}{H}\diagdown \qquad\quad \diagdown \\ \quad Cl_2C_6H_3-N : \overset{**}{Cl}-C \qquad -\overset{*}{H}\overset{**}{Cl} \rightarrow \; Cl_2C_6H_3-\ddot{N}-C+\overset{***}{H}\overset{***}{Cl} \\ \qquad\qquad\qquad | \qquad\quad | \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \quad | \\ \qquad\quad a \;\; N=C-COOC_2H_5 \qquad\qquad\quad b \;\; N=C-COOC_2H_5 \end{array}$$

(in b: $\overset{**}{H}N$ an C)

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad\qquad \overset{**}{NH} \\ \qquad\quad \overset{***}{H}\diagdown\;\nearrow\overset{***}{Cl}\;\diagdown \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \overset{***}{H}\diagdown\;\nearrow N\diagdown\!\!\diagdown \\ \rightarrow Cl_2C_6H_3-N\rightarrow C \qquad -\overset{**}{H}\overset{***}{Cl} \rightarrow Cl_2C_6H_3-N\rightarrow C \\ \qquad\qquad\qquad | \qquad\quad | \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad | \qquad | \\ \qquad\quad c \;\; N=C-COOC_2H_5 \qquad\qquad\qquad \alpha \;\; N=C-COOC_2H_5 \end{array}$$

durchläuft, um endlich zur fast farblosen labilen α-Form zu führen. Alle charakteristischen Eigenschaften und Umsetzungen der Verbindung — auch die Rückbildung in das gelbe Hydrazon — lassen sich aus ihr ohne jeden Zwang erklären.

Zum Nachweis der Carbäthoxylgruppe ließen wir überschüssiges Hydrazin auf den methylierten Ester einwirken. Dabei bildet sich unter Abspaltung von Alkohol ein weißes Kondensationsprodukt.

Die Formel des neuen Körpers ist, der Farblosigkeit wegen, eindeutig. Sie ist als das Hydrazid:

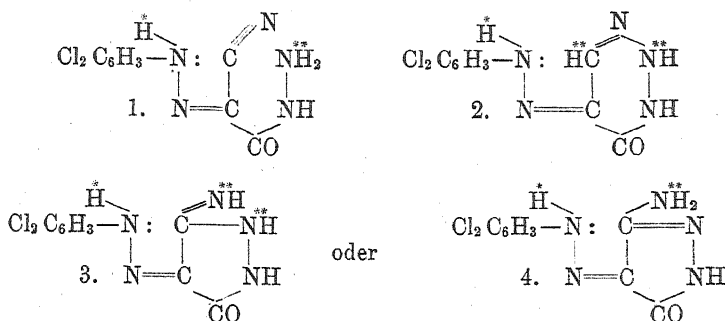
$$\begin{array}{l} \qquad\qquad CH_3\diagdown\;\nearrow N\diagdown\!\!\diagdown \\ Cl_2C_6H_3-N-C \\ \qquad\qquad\quad | \qquad | \\ \qquad\quad \alpha \;\; N=C-CO.NH.NH_2 \end{array}$$

aufzufassen. Würde man der Kondensationsreaktion mit Diamid das Hydrazon zugrunde legen, so könnte die Umwandlung den Formeln 1—4:

$$\text{1.}\quad Cl_2C_6H_3-\overset{*}{N}H-N:C(C{\equiv}N)-C(=N)\ldots\quad \begin{array}{l} \overset{*}{H}\diagdown\quad\quad /\!/N \\ Cl_2C_6H_3-N:\ C\quad \overset{**}{N}H_2 \\ \quad\quad\quad\ \ |\quad\ \ |\quad\quad | \\ \quad\quad\quad N{=}C\quad NH \\ \quad\quad\quad\quad\quad\diagdown CO \diagup \end{array}$$

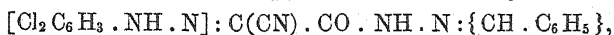
$$\text{2.}\quad \begin{array}{l} \overset{*}{H}\diagdown\quad\quad\quad N \\ Cl_2C_6H_3-N:\ \overset{**}{H}C\ \ \overset{**}{N}H \\ \quad\quad\quad\ \ |\quad\ \ |\quad\quad | \\ \quad\quad\quad N{=}C\quad NH \\ \quad\quad\quad\quad\quad\diagdown CO \diagup \end{array}$$

$$\text{3.}\quad \begin{array}{l} \overset{*}{H}\diagdown\quad\quad =\overset{**}{N}H \\ Cl_2C_6H_3-N:\ C{-}{-}\overset{**}{N}H \\ \quad\quad\quad\ \ |\quad\ \ |\quad\quad | \\ \quad\quad\quad N{=}C\quad NH \\ \quad\quad\quad\quad\quad\diagdown CO \diagup \end{array}$$

oder

$$\text{4.}\quad \begin{array}{l} \overset{*}{H}\diagdown\quad\quad \diagup\overset{**}{N}H_2 \\ Cl_2C_6H_3-N:\ C{=}{=}N \\ \quad\quad\quad\ \ |\quad\ \ |\quad\quad | \\ \quad\quad\quad N{=}C\quad NH \\ \quad\quad\quad\quad\quad\diagdown CO \diagup \end{array}$$

entsprechend verlaufen.

2, 3 und 4 müssen jedoch ausgeschlossen werden, da sich das neue Säurehydrazid leicht und glatt mit Benzaldehyd zum:

$$[Cl_2C_6H_3 . NH . N] : C(CN) . CO . NH . N : \{CH . C_6H_5\},$$

dem Benzaldehydrazon des Cyan-glyoxylsäure-hydrazid-[2.4-dichlor-phenylhydrazons] kondensiert. Da 1 aber gelb sein sollte, so lagert es sich durch die Wirkung der starken Base in den isomeren α-Körper um.

Schließlich muß noch bemerkt werden, daß es uns seither noch nicht nach bekannten Methoden [1]) gelungen ist, weder die Carbäthoxyl- noch die Cyangruppe [2]) des [2.4-Dichloranilin-azo]-cyanessigesters zu verseifen. Die Cyangruppe und die Chloratome des Phenylrestes verleihen also dem ganzen Gefüge besondere Stabilität gegenüber andern ähnlich zusammengesetzten, fettaromatischen Azokombinationen.

Ganz ähnliche Resultate lieferte uns, wie das aus dem experimentellen Teil ersichtlich ist, das zum Vergleiche herangezogene 2.5-Dichloranilin.

Experimenteller Teil.

Cyan-glyoxylsäureester-[2.4-dichlor-phenylhydrazon] (Oxalmonoester-[2.4-dichlor-phenylhydrazon-säurecyanid]) und seine Cycloverbindung.

3 g Oxalmonoester-[2.4-dichlor-phenylhydrazon]-säurechlorid werden in 30 ccm absolutem, frisch über Kalk destilliertem Alkohol gelöst und zur heißen Solution eine Lösung von 0.7 g Cyankalium in

---

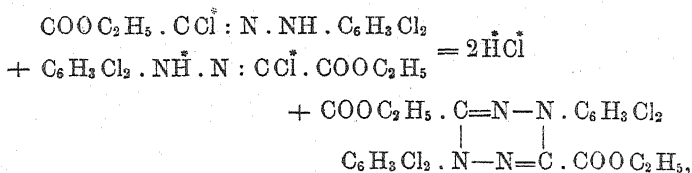
[1]) B. **10**, 262 [1877]; **18**, 355, 2957 [1885]; **19**, 782, 1951 [1886]; **28**, 2785 [1895]; A. **149**, 305; Bl. [3] **9**, 370.

[2]) Corrado Bertini, G. **31**, 578—588 [1901].

2 ccm Wasser hinzugegeben. Die Mischung färbt sich sofort rot, und die Abscheidung eines dicht werdenden Krystallbreies beginnt gleich nachher. Man läßt das Ganze 1/4 Stunde stehen, kühlt die Flüssigkeit mit Eis, saugt das Kondensationsprodukt ab, wäscht es mit möglichst kaltem Weingeist und trocknet es. Diesen Rohkörper nimmt man in der eben genügenden Menge Chloroform auf, filtriert vom primär mitausgeschiedenen Chlorkalium ab und läßt das Lösungsmittel bei Zimmertemperatur verdunsten. Den Rückstand krystallisiert man aus Eisessig und zur Analyse nochmals aus viel Alkohol um: rein goldgelbe Nadeln, die bei 177° schmelzen. Ausbeute nur 5 g aus 12 g des Chlorids.

Nebenher entsteht de facto Bis-(2.4-dichlor-phenyl)-dihydro-tetrazin-dicarbonsäureester[1]) im Sinne der Gleichung:

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \,.\, C\overset{*}{Cl} : N \,.\, NH \,.\, C_6H_3Cl_2 \\ + \; C_6H_3Cl_2 \,.\, N\overset{*}{H} \,.\, N : C\overset{*}{Cl} \,.\, COOC_2H_5 \end{array} = 2\,\overset{*}{H}\overset{*}{Cl}$$

$$+ \; \begin{array}{l} COOC_2H_5 \,.\, C{=}N{-}N \,.\, C_6H_3Cl_2 \\ \qquad\qquad\quad\;\, | \qquad | \\ C_6H_3Cl_2 \,.\, N{-}N{=}C \,.\, COOC_2H_5, \end{array}$$

während Bülow und Neber[2]) früher fälschlich annahmen, daß die durch Ätzkali bewirkte Salzsäureabspaltung intramolekular vor sich gehe.

α-Cyan-glyoxylsäureester-(2.4-dichlor-phenylhydrazon) wird von konzentrierter Schwefelsäure leicht aufgenommen. Die kalte Lösung ist rein gelb. Sie färbt sich beim Erhitzen auf etwa 70° dunkler, mit einem Strich ins Braune. Verdünnt man sie mit Wasser, so fällt der Cyanester unverändert heraus. Die Beständigkeit der Carbäthoxyl- und der Cyangruppe ist bemerkenswert. Sie setzen ihrer Verseifung ähnliche Schwierigkeiten entgegen, wie die strukturell verwandten Dialkylmalonsäureester, welche in Säureamide oder -hydrazide überzuführen, weder E. Fischer und Dilthey[3]) noch Bülow und Bozenhardt[4]) gelungen ist.

Das Imid-Wasserstoffatom des Hydrazons besitzt saure Eigenschaften; denn es löst sich die Substanz reingelb in kalter, besser noch in erwärmter, stark verdünnter, wäßriger Kalilauge und kommt aus ihr, wenn auch molekular verändert, durch Einleiten von überschüssigem Kohlendioxyd wieder heraus. Ein schwer lösliches Ka-

---

[1]) Bowack und Lapworth, Soc. 87, 1856 [1905].

[2]) Bülow und Neber, B. 45, 3734 [1912].

[3]) E. Fischer und Dilthey, B. 35, 844 [1902].

[4]) Bülow und Bozenhardt, B. 42, 4785 [1909].

liumsalz, in gelben Nadeln krystallisierend, fällt aus, wenn man mehr Ätzkali zur Lösung hinzufügt. Daß die Verbindung keine »Enolgruppe« besitzt, ergibt sich aus der Tatsache, daß ihre alkoholische Lösung sich auf Zusatz von Eisenchlorid nur ganz unwesentlich durch geringe Verdunkelung verändert. Dies Verhalten dürfte sich zu einem weiteren, einfachen Unterscheidungsmerkmal zwischen rein »enolischen« und »enoloid-imidischen« Wasserstoffatomen ausbilden lassen.

Das Cyan-glyoxylsäureester-[2.4-dichlor-phenylhydrazon] löst sich leicht in siedendem Pyridin (aus dem es in reinster Form durch Zusatz von wenig Wasser krystallinisch ausgefällt werden kann), ziemlich schwer in kochendem Alkohol, etwas besser in Aceton, gut in Chloroform, leicht in heißem Benzol, aus dem es sich jedoch beim Erkalten langnadelig abscheidet, ziemlich schwer in Schwefelkohlenstoff, gut in Essigester, etwas weniger in Tetrachlorkohlenstoff, befriedigend in kochendem Paraldehyd — die Lösung, aus welcher sich das rein gelbe Hydrazon beim Stehenlassen krystallinisch abscheidet, ist fast wasserhell — und gut in erhitztem Eisessig.

0.1752 g Sbst.: 0.2970 g CO_2, 0.0487 g H_2O. — 0.1339 g Sbst.: 0.1345 g AgCl.

$C_{11}H_9O_2N_3Cl_2$ (285.9). Ber. C 46.17, H 3.15, Cl 24.80.
Gef. » 46.23, » 3.12, » 24.82.

Kupplung von diazotiertem 2.4-Dichlor-anilin mit Cyan-essigsäureester.

Da das 2.4-Dichlor-anilin (Kahlbaum) beim Diazotieren in schwach salzsaurer Lösung sehr gern in Nebenreaktion reichliche Mengen Diazoamidoverbindung liefert, so verfährt man nach Hrn. Dr. Huss, der sich mit dieser Kupplung eingehender beschäftigt hat, so, daß das aus 20 g 2.4-Dichloranilin und reiner Salzsäure entstandene Hydrochlorid der Base in 120 ccm konzentrierter Chlorwasserstoffsäure suspendiert und dann, bei tiefer Temperatur, mittels kalter, schwach angesäuerter Natriumnitritlösung, nach dem Titrationsverfahren, diazotiert wurde.

Die klare, von Nebenprodukten freie Lösung läßt man ganz langsam einlaufen in ein Gemisch von 14 g Cyanessigester mit 1000 ccm Alkohol, dem 225 g krystallisiertes Natriumacetat in Substanz zugefügt worden waren. Die Reaktionstemperatur soll $+1^0$ nicht überschreiten. Im Laufe der Zeit löst sich, dem Zuflusse von Diazoniumchlorid entsprechend, das Acetat, während gleichzeitig das schwach gelbweiß gefärbte Kupplungsprodukt, gemischt mit Natriumchlorid, ausfällt.

Das Ende der Reaktion wird auf folgende Weise kontrolliert: Man gibt einige Tropfen der Reaktionsflüssigkeit auf ein Uhrglas und

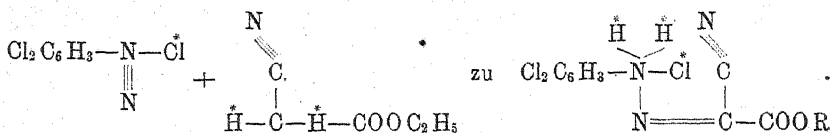
fügt einige Körnchen Kochsalz und einen Tropfen Wasser hinzu. Dadurch wird die Kombination ausgesalzen. Schüttet man das Ganze jetzt auf ein Stück Filtrierpapier, so zieht sich etwa vorhandene, unveränderte Diazolösung weit über den Kern bis an den farblosen Rand des feuchten Fleckes. Setzt man nun unmittelbar daneben einen Tropfen stark sodaalkalischer R-Salzlösung (2-Naphthol-3.6-disulfonsäure), so bildet sich sofort eine rote Zone. Bleibt diese Reaktion aus, dann ist keine freie Diazoniumsalzlösung mehr vorhanden; man kann also zur Weiterverarbeitung schreiten.

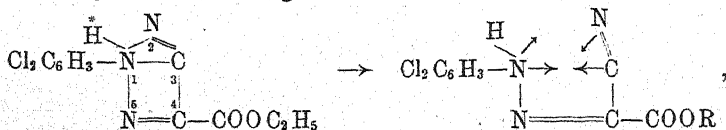
Das ausgeschiedene Präparat wird scharf abgenutscht, zur Entfernung anhaftender anorganischer Salze und Sonstigem, 10-mal mit je 100 ccm Wasser gedeckt und gewaschen. Den Rückstand trocknet man langsam bei 50°. Die Ausbeute ist gut: 34 g. Die weiß bis citronengelbe Substanz ist rein. Sie schmilzt bei 103—103½° (zuweilen von 103—104½°) und geht dabei in die bei 177—178° schmelzende isomere, vorstehend beschriebene Form über.

Die Umwandlung der niederschmelzenden in die um mehr als 70° höher schmelzende vollzieht sich glatt beim Umkrystallisieren aus Alkohol oder noch besser aus Eisessig, wobei man allerdings die Lösung zum mindesten eine halbe Stunde mit den genügenden Mengen der genannten Solvenzien am Rückflußkühler kochen muß.

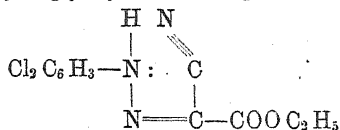
Der Chemismus der Reaktion ist so zu erklären:

Die Explosibilität aller Diazoverbindungen beweist die nach Ausgleich suchende Spannung, in der sich die Atomgruppierung des Moleküls befindet. Sie findet ihren inneren Grund in der dreifachen Bindung der zwei Stickstoffe unter sich. Deswegen neigen Diazoniumsalze in primärer Wechselwirkung zu Additionsreaktionen. Diese Tendenz führt für den vorliegenden Fall im Sinne der Gleichung:

$$\begin{array}{l} Cl_2C_6H_3-N-\overset{*}{Cl} \\ \qquad\quad \equiv \\ \qquad\quad N \end{array} + \begin{array}{c} N \\ \| \\ C \\ | \\ \overset{*}{H}-C-\overset{*}{H}-COOC_2H_5 \end{array} \quad \text{zu} \quad \begin{array}{c} \overset{*}{H}\quad\overset{*}{H}\quad N \\ Cl_2C_6H_3-N-\overset{*}{Cl}\quad C \\ |\qquad\quad | \\ N=\!=\!=C-COOR \end{array}.$$

Spaltet sich aus diesem »Zwischenprodukt« $\overset{*}{H}\overset{*}{Cl}$ ab, so erscheint uns das selbstverständlich, wenn man bedenkt, daß auch die labile —C≡N-Gruppe in eine stabilere Form überzugehen hinneigen muß. Daraus ergibt sich die energetische Zwischenform:

$$\begin{array}{c} \overset{*}{H}\diagdown\ \overset{2}{N} \\ Cl_2C_6H_3-N\overset{1\quad 3}{-\!-\!-}C \\ |_6\qquad\ |_4 \\ N=C-COOC_2H_5 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} H\quad\nearrow\quad N \\ Cl_2C_6H_3-N\rightarrow\ \leftarrow C \\ |\qquad\quad | \\ N=\!=\!=C-COOR \end{array},$$

welche dann zum labilen, bei 103—103½° schmelzenden Isodihydroosotriazol-Abkömmling führt.

Daß eine solche Verbindung sich durch Kochen mit Alkohol oder Eisessig rücklaufend aufspaltet, wobei sich die Solvensane[1]) an den Spaltstellen anlagern, später, bei Konzentrationen der Lösung oder Temperaturherabsetzung wieder abspalten und so zum Schluß das beständigere Cyan-glyoxylsäureester-[2.4-dichlor-phenylhydrazon]:

```
                H  N
                |   \\
Cl2 C6 H3—N : .  C
                |    |
                N═══C—COO C2 H5
```

liefern.

Ebenso leicht vollzieht sich unter stark veränderten Bedingungen die rückläufige Bildung des Iso-dihydroosotriazolderivats aus dem »Hydrazon«, worauf bereits in der Einleitung hingewiesen worden ist.

Umwandlung des bei 177° schmelzenden α-Cyan-glyoxylsäureester-[2.4-dichlor-phenylhydrazons] in das bei 103—103½° schmelzende Isomere.

1 g des aus Oxalmonoester-[2.4-dichlor-phenylhydrazon]-säurechlorid und Cyankalium gewonnenen Hydrazons vom Schmp. 177° wird mit 5 ccm absolutem Alkohol und 1.5 ccm 20-prozentiger Kalilauge übergossen, das Gemisch 15 Minuten am Rückflußkühler aufgekocht, bis alles gelöst ist, abgekühlt und das entstandene Kaliumsalz mit Äther ausgefällt.

Man behandelt letzteres nochmals ebenso, löst das nun reine Präparat in heißem Wasser und läßt diese Lösung einlaufen in einen starken Überschuß 10-prozentiger Salzsäure. Der aus viel Alkohol umkrystallisierte Niederschlag bildet sehr schöne, lange, schwach gelbliche Nadeln, die bei 103—103½° schmelzen. Sie stimmen in allen ihren Eigenschaften vollkommen überein mit jenem einheitlichen Körper, den wir aus dem direkten Kombinationsprodukt von 2.4-Dichlor-phenyldiazoniumchlorid mit Cyanessigester isoliert haben.

0.1176 g Sbst.: 0.1993 g CO_2, 0.0358 g H_2O.

$C_{11}H_9O_2N_3Cl_2$ (285.9). Ber. C 46.17, H 3.15.
Gef. » 46.22, » 3.42.

Methylierung des Cyan-glyoxylsäure-äthylester-[2.4-dichlor-phenylhydrazons] vom Schmp. 177° mittels Dimethylsulfats.

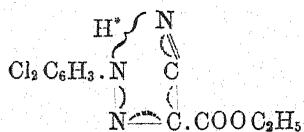
5 g des nach irgend einer der beiden Methoden erhaltenen Cyankörpers, gleichgültig, ob hoch oder niedrig schmelzend, werden in 20 ccm frisch über

[1]) C. Bülow: Über eine neue monistische Theorie von der Welt chemischer Verbindungen, auf Grund der Sechswertigkeit des Sauerstoffes. Tübinger Chem. Ges., Sitzung vom 9. Juli 1915: Ch. Z. **1915**, Nr. 129, S. 820.

Kalk destilliertem, absolutem Alkohol gelöst und 7.5 ccm einer 20-prozentigen Kalilauge hinzugefügt. Dann kocht man das Gemisch, bis alles in Lösung gegangen ist, kühlt es ab und mengt es mit 200 ccm getrocknetem, absolutem Äther. Setzt man nun das Ganze in eine Kältemischung, so scheidet sich das citronengelbe Kaliumsalz, $[Cl_2C_6H_3.N\overset{*}{K}.N:]C.(CN).COOC_2H_5$, ab. Das scharf abgenutschte, dann getrocknete Salz übergießt man in einem 100-ccm-Kölbchen mit gerade so viel Dimethylsulfat, daß es eben durchfeuchtet ist und erhitzt die Paste, im lose verschlossenen Gefäß, 15 Minuten im siedenden Wasserbade. Nachher fügt man Wasser hinzu, kocht zur Zerstörung überschüssigen Sulfats auf und kühlt wieder ab. Das neue Methylierungsprodukt hat sich als dickflüssiges Öl abgeschieden. Man gießt die saure (!) Mutterlauge ab, wäscht es nochmals mit Wasser nach, fügt endlich ganz wenig Alkohol hinzu und reibt die zähe Masse so lange mit dem Glasstabe, bis sie zu erstarren beginnt. Den festen Kuchen krystallisiert man aus geeignet verdünntem Alkohol, für die Analyse nochmals aus einem Benzol-Ligroin-Gemisch um. Ausbeute: 4 g aus 5 g Ausgangsmaterial. Schmp. 84°.

Während die Muttersubstanz und ihr Kaliumsalz intensiv gelb gefärbte Körper sind, bildet das (Cyclo)-Cyan-glyoxylsäureäthylester-[α-methyl-2.4-dichlor-phenylhydrazon] schneeweiße, derbe, zu Rosetten vereinigte, bei 80° schmelzende Nadeln.

Eine rationelle Erklärung zu geben für die Tatsache, daß die Grundsubstanz und ihr Kaliumsalz intensiv gelb sind, ihr Methylierungsprodukt aber völlig farblos ist, hält nicht allzu schwer mit Rücksicht auf die Ergebnisse der reduktiven Aufspaltung. Am weitesten kommt man wohl noch mit der Annahme »rollender Bindung« der reaktiven $\overset{*}{H}$- und $\overset{*}{K}$-Atome, die am bezeichnendsten durch das Formelbild:

```
              H*⌒ N
               (   ⦀
Cl2 C6H3 . N       C
            )      (
            N⌒C.COO C2H5
```

ausgedrückt wird.

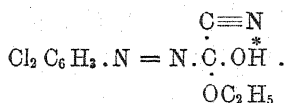
Diese Hypothese im Verein mit den dadurch bedingten (punktiert gezeichneten) »schwankenden Valenzen« verleihen dem Molekül ein vibrierendes, »lebendiges«, die Färbung bewirkendes Gefüge, während durch den Eintritt der fest am α-Stickstoff haftenden Methylgruppe ein starres, »totes« Gerippe entsteht.

(Cyclo)-Cyan-glyoxylsäureester-[α-methyl-2.4-dichlorphenylhydrazon] destilliert unzersetzt. Es löst sich farblos in konzentrierter Schwefelsäure. Verdünnt man die Lösung, so trübt sie sich milchig, dann scheidet sich das unveränderte Produkt langsam in schön gruppierten Nadeln aus. Es löst sich auch leicht in Äther, sehr leicht in Chloroform, Benzol und Essigester, aus deren

konzentrierten Lösungen es durch geeigneten Zusatz von niedrig siedendem Ligroin krystallinisch fällbar ist. Ähnlich verhält es sich gegen Aceton und Alkohol und beim Verdünnen dieser Solutionen mit Wasser.

Kocht man das »Methyl-hydrazon« mit 10-prozentiger Kalilauge, so schmilzt es zunächst zu einem Öl, das sich aber relativ schnell verseift. Das Salz der Carbonsäure scheidet sich aus der konzentrierten Lösung in büschelig gruppierten, weißen Nadeln aus, löst sich beim Verwässern wieder auf. Aus dieser Lösung wird die freie Säure durch Einleiten von Kohlensäure nicht ausgefällt; sie scheidet sich aus ihr erst durch Zusatz von Salzsäure ab.

Auch nach dieser Richtung hin hat sich der ganze Charakter des Moleküls durch den Ersatz des einzigen »rollenden, lebendigen Wasserstoffatomes«, das in ihm vorhanden war und nun durch die »starre, befestigende, inaktivierende« Methylgruppe ersetzt worden ist, verändert: Das Hydrazon setzt der Verseifung den energischsten Widerstand entgegen; sein cyclisches Methylderivat zeigt diese besondere Eigenschaft nicht mehr. Es verhält sich wie andere Ester auch; denn es wird in ganz »normaler Weise« verseift. Dort stabilisiert es das Gefüge der Carbäthoxylgruppe, wofür die herrschende Theorie wohl nur die eine Erklärung hat, daß es sich ihr selber als wesentliches Glied einfügt im Sinne des Ausdruckes:

$$Cl_2C_6H_3.N=N.\overset{\overset{C\equiv N}{\cdot}}{\underset{\underset{OC_2H_5}{\cdot}}{C}}.O\overset{*}{H}.$$

Solche Verschiebungen haben nur einen begrenzten Möglichkeitsbereich und sind nur dann zulässig, wenn der Methylengruppe kein Keto-Sauerstoff benachbart ist.

Ammoniakalische Silberlösung wird auch beim Kochen mit α-Cyan-glyoxylsäureester-[methyl-2.4-dichlorphenylhydrazon] nicht reduziert. Selbst allerreinste Präparate beginnen etwas vor dem Schmelzen zusammenzusintern.

0.1246 g Sbst.: 0.2213 g CO_2, 0.0446 g H_2O. — 0.1550 g Sbst.: 0.1471 g AgCl.

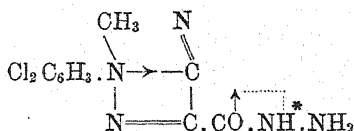
$C_{12}H_{11}O_2N_3Cl_2$ (299.9). Ber. C 48.02, H 3.67, Cl 23.64.
Gef. » 48.43, » 4.01, » 23.47.

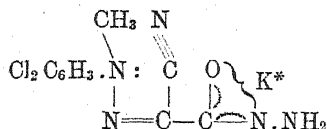
Einwirkung von Hydrazinhydrat auf das bei 79—80° schmelzende Methylderivat.

1 g (Cyclo)-α-Cyan-glyoxylsäureester-[α'-methyl-2.4-dichlor-phenylhydrazon] wird unter Zusatz von 1 g Hydrazinhydrat 100% in 10 ccm siedendem Alkohol gelöst. Dann verdampft man langsam auf dem

Wasserbade zwei Drittel des Lösungsmittels. Beim Erkalten scheidet sich das Säurehydrazid aus: 0.7 g. Aus viel heißem Alkohol umkrystallisiert, erhält man es in sternförmig angeordneten, wasserhellen Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 172° liegt.

»Cyclo«-α-Cyan-glyoxylsäure-[α'-methyl-2.4-dichlor-phenylhydrazon]-hydrazid löst sich mit schwach gelber Farbe in konzentrierter Schwefelsäure und kommt beim Verwässern nicht wieder heraus. Verdünnte Salzsäure nimmt es seiner basischen Natur entsprechend auf; Zusatz von Soda fällt es wieder aus. Die chlorwasserstoffsaure Lösung wird durch Natriumnitrit sofort milchig getrübt. Einige Stunden später haben sich aus ihr eichenblattartig gezahnte, kleine aber derbe Krystalle abgeschieden, die ihrer Einheitlichkeit wegen zu weiterer Untersuchung einladen. Auch siedendes Wasser löst das Hydrazin, nicht so kaltes. Die Solution ist farblos im Gegensatz zur schwach gelben ätzalkalischen. Aus ihr wird die somit amphotere Substanz durch Essigsäure, schwieriger durch Kohlensäure ausgefällt. Nimmt man 10-prozentige Lauge, so löst sie sich zunächst, alsbald aber scheidet sich ein gelbes Kaliumsalz ab, das beim Verdünnen und Erwärmen auf 40° wieder in Lösung geht. Im Sinne weiter vorne stehender Erörterungen hat die bleiche Substanz die (cyclische) Formel:

```
                CH3   N
                  \    \\
      Cl2C6H3 . N—>—C
                  |      |    ↑.....:
                  N====C.CO.NH.NH2
                                  *
```

mit saurem Imidwasserstoff, das gefärbte, »lebendigere« Salz-Molekül mit »schwankenden, vibrierenden Valenzen« die davon verschiedene:

```
                 CH3  N
                   \    \\\
      Cl2C6H3 . N :  C    O\
                   |     |    |)  \K*
                   N===C—C===N.NH2
```

Das Hydrazid (Schmp. 172°) ist sehr schwer löslich in Äther, viel besser in Chloroform und Benzol — aus beiden in krystallinischer Form fällbar durch Ligroin — in Essigester und Aceton. Zum Umkrystallisieren verwendet man am besten siedenden Alkohol.

Charakteristisch ist es, daß selbst sehr verdünnte salzsaure Lösungen des Säurehydrazides durch ganz schwaches Bromwasser sofort milchig getrübt werden. Später setzen sich undeutlich krystallinische Flocken ab. Die Reaktion harrt der Untersuchung.

0.1195 g Sbst.: 0.1875 g CO_2, 0.0386 g H_2O. — 0.1219 g Sbst.: 0.1887 g CO_2, 0.0386 g H_2O. — 0.1249 g Sbst.: 0.1258 g AgCl.

$C_{10}H_9ON_5Cl_2$ (285.9).	Ber.	C 41.97,	H 3.15,	Cl 24.80.
	Gef.	» 42.70, 42.22,	» 3.62, 3.54,	» 24.90.

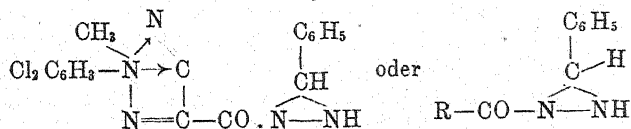
Daß voranstehender, bei 172° schmelzender Körper tatsächlich eine reaktionsfähige Carbonsäure-hydrazid-Gruppe besitzt, bewiesen wir durch seine Kondensationsfähigkeit mit Aldehyden:

Man löst 0.6 g (Cyclo)-α-Cyan-glyoxylsäure-[α'-methyl-2.4-dichlor-phenyl-hydrazon]-hydrazid in 10 ccm heißem Alkohol, fügt 0.5 ccm, d. h. einen Überschuß von frisch destilliertem Benzaldehyd hinzu und kocht das Gemisch eine Stunde am Rückflußkühler. Beim Erkalten krystallisiert ein dichter Filz haarfeiner, weißer Nadeln aus. Sie sintern, umkrystallisiert, gewaschen und »auf dem Ofen« getrocknet, bei 205° und schmelzen.

Das Benzaldehydrazon löst sich schwach gelb in konzentrierter Schwefelsäure; Zusatz von Bichromat macht sie tief dunkelbraun, Wasser scheidet es wieder ab. Ganz auffallend — wenn auch mit dem Verhalten anderer Repräsentanten dieser Körperordnung übereinstimmend — ist die vom theoretischen Standpunkt aus höchst interessante Erscheinung, daß das Benzaldehydrazon, dem wir gemeinhin die Formel: R.CO.NH.N:[CH.C_6H_5] (mit * über dem H von NH) die sauren Eigenschaften, welche das freie Hydrazid zeigt, verloren hat, trotzdem sein der CO-Gruppe benachbarter Imidwasserstoff* (unseren Anschauungen gemäß) unverändert erhalten geblieben und die benachbarte basische NH_2-Gruppe verschwunden ist, denn es löst sich nicht mehr in Lauge.

Man hätte wahrlich meinen sollen, daß nach der Kupplung erst recht der saure Charakter des Grundmoleküls zum Ausdruck kommen würde. Nichts von dem! Das Verschwinden der reaktionsfähigen, basischen Wasserstoffatome in amphoteren Säurehydraziden zieht im Gegenteil eine entsprechende Verminderung der sauren Eigenschaften nach sich.

Das widerspricht aber allen Erfahrungen, und so liegt der Schluß viel näher, daß bei dem Kupplungsprozeß das saure, zweifelsohne stark reaktionsfähige Imid-H (mit *) in Mitleidenschaft gezogen ist und dem Säurehydrazon die zu verallgemeinernde Formel:

```
  CH3     N                  C6H5                       C6H5
     \   ↗                    |                          |
Cl2C6H3—N—>C                  CH         oder            C—H
         |  |                ╱  ╲                       ╱  ╲
         N==C—CO . N———NH                   R—CO—N———NH
```

zukommt.

α-Cyan-glyoxylsäure-[α'-methyl-2.4-dichlor-phenyl-hydrazon]-benzaldehydrazon löst sich sehr leicht in Chloroform

(daraus und aus ähnlichen Solutionen fällbar durch Ligroin), sehr schwierig in Äther, mäßig gut in siedendem Benzol, leicht in Aceton, ähnlich in Essigester und Alkohol und ganz besonders gut in Pyridin, aus dem es durch geeignetes Verwässern in krystallinischen Büscheln und Rasen herauskommt.

0.1213 g Sbst.: 0.2425 g CO_2, 0.0412 g H_2O. — 0.1387 g Sbst.: 0.1056 g AgCl.

$C_{17}H_{13}ON_5Cl_2$ (373.9). Ber. C 54.56, H 3.48, Cl 18.96.
Gef. » 54.52, » 3.80, » 18.82.

Reduktive Aufspaltung des bei 79—80° schmelzenden Cyclo-[α-Cyan-glyoxylsäure-ester-[α'-methyl-2.4-dichlor-phenylhydrazons].

Man löst 4 g des α'-Methylhydrazons (Schmp. 79—80°) in 35 ccm Alkohol, gibt 3.5 g Zinkstaub hinzu, erhitzt am Rückflußkühler zum Sieden und läßt 15 ccm konzentrierte Salzsäure im Laufe von 1½ Stunden zutropfen. Nach dieser Zeit hat sich die Flüssigkeit vollständig geklärt. Man filtriert sie vom unangegriffenen, zusammengeballten Zink ab und verjagt den Alkohol, bis das Volumen der Lösung nur noch wenige ccm beträgt. Die nach dem Erkalten zur Krystallisation gebrachte Masse wird zunächst auf Tonteller gestrichen, dann wieder in Wasser gelöst und so viel reinste Natronlauge hinzugefügt, bis das zunächst ausgeschiedene Zinkhydroxyd in Lösung gegangen ist. Nun äthert man die sekundäre Base aus, wäscht den Extrakt mehrere Male mit Wasser, trocknet ihn mittels gekörnten Kaliumcarbonates und destilliert das Lösungsmittel ab. Das zurückbleibende Öl erstarrt in einer Kältemischung.

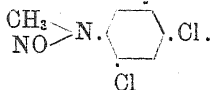
Das rein weiße Rohprodukt: 2.4-Dichlor-monomethyl-anilin schmilzt bei etwa 40°. Da wir bei den Versuchen, es umzukrystallisieren, zu große Verluste hatten, wurde es sofort weiter acetyliert durch ½-stündiges Kochen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid. Dann dampft man auf dem Wasserbade ein, bis nichts Flüchtiges mehr entweicht. Das restierende, in einer Kältemischung zum Erstarren gebrachte, mit etwas Öl durchtränkte Präparat wird auf Tonteller gestrichen, im Exsiccator getrocknet und aus Ligroin umkrystallisiert: durchscheinende große, gut ausgebildete und durchaus einheitliche, prismatische Tafeln, die bei 90° schmelzen.

Acetyl-2.4-dichlor-methyl-anilin löst sich fast farblos in konzentrierter Schwefelsäure; die mit Eis verdünnte Lösung färbt sich durch Natriumnitrit gelb. Es wird sehr leicht aufgenommen von Äther, noch leichter von Chloroform, Benzol, Essigester und siedendem Alkohol, viel schwieriger aus heißem Ligroin, aus dem man es deswegen auch am besten umkrystallisiert, oder aber, indem man es in wenig Eisessig oder in Pyridin aufnimmt und durch geeignete Mengen Wasser krystallinisch abscheidet.

0.1395 g Sbst.: 0.2550 g CO_2, 0.0562 g H_2O. — 0.1515 g Sbst.: 9.1 ccm N (19°, 740 mm). — 0.1459 g Sbst.: 0.1917 g AgCl.

$C_9H_9ONCl_2$. Ber. C 49.56, H 4.13, N 6.43, Cl 32.54.
Gef. » 49.85, » 4.51, » 6.83, » 32.48.

Sekundäres Nitroso-methyl-2.4-dichlor-anilin,

$$\begin{matrix} CH_3 \\ NO \end{matrix} > N.C_6H_3(Cl).Cl$$

3.5 g des vorstehend erwähnten »rein weißen, bei etwa 40° schmelzenden 2.4-Dichlor-monomethylanilin-Rohproduktes« wurden in 25 ccm konzentrierter Salzsäure gelöst. Die stark abgekühlte, mit wenig Eis gemischte Solution wird mit 1.7 g $NaNO_2$, gelöst in der vierfachen Menge Wasser, versetzt. 5 Minuten später äthert man zweimal aus und läßt dann das Lösungsmittel bei Zimmertemperatur verdunsten. Den feuchten, sauer reagierenden Rückstand streicht man auf Tonteller und läßt ihn so trocknen: 3.5 g gelblich-weiße Nadeln, die aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle für die Analyse dreimal unkrystallisiert werden.

Das reine Präparat schmilzt bei 54°.

Nitroso-monomethyl-2.4-dichlor-anilin löst sich recht gut in Petroläther (Sdp. 40°), leicht in Äther, sehr leicht in Benzol, Chloroform und den gebräuchlichen Solvenzien. Aus denjenigen Lösungen, die sich mit Wasser mischen lassen, kommt es beim vorsichtigen Verdünnen damit in schönen, fast zentimeterlangen Nadeln heraus.

0.1902 g Sbst.: 2.4 ccm N (22°, 736 mm). — 0.3048 g Sbst.: 0.4272 g $AgCl_2$.

$C_7H_6ON_2Cl_2$. Ber. N 13.67, Cl 34.60.
Gef. » 13.85, » 34.67. (Dr. Huß.)

Chloroplatinat des Monomethyl-2.4-dichlor-anilins.

0.22 g derselben Rohbase, welche für die Darstellung des reinen Nitroso-methyl-2.4-dichloranilins benutzt worden war, wurden in einem siedenden Gemisch von 1.2 ccm konzentrierter Salzsäure und 5 ccm Wasser gelöst und kochend gemischt mit 1.3 ccm einer 10-prozentigen Platinchloridlösung von Kahlbaum. Nach ganz kurzer Zeit schied sich das platinchlorwasserstoffsaure Salz in einem dichten Filz hellbräunlicher Nadeln ab. Da die Mutterlauge wasserhell erschien, wurden noch 0.5 ccm $PtCl_4$-Lösung hinzugegeben. Da sich das Chloroplatinat beim Aufkochen des Ganzen nicht löst, wurden noch 10 ccm Wasser und 1 ccm Salzsäure hinzugegeben. Unter diesen Umständen löst sich das Ausgeschiedene bei andauerndem Sieden. Aus der fil-

trierten Solution scheidet sich beim Erkaltenlassen das platinchlorwasserstoffsaure Monomethyl-2.4-dichlor-anilin in langen, sehr schön ausgebildeten, orangebräunlichen, derben Nadeln ab, die unter lebhafter Zersetzung bei 197—198° schmelzen, nachdem sie schon von 190° an dunkler geworden waren.

Zum Vergleich mit den Resultaten der vorstehenden Untersuchung wurde das 2.5-Dichlor-anilin in den Kreis der Beobachtungen hineingezogen.

Wir erhielten das Präparat von einer größeren Fabrik unter einer irreleitenden Bezeichnung. Hr. Dr. rer. nat. Frhr. v. Klitzing stellte seine wahre Konstitution fest. Ihm haben wir dafür an dieser Stelle zu danken und für die Herstellung des reinen Präparates aus jener »technischen« Base.

Kupplung von diazotiertem 2.5-Dichlor-anilin mit Cyan-essigsäureester.

20 g 2.5-Dichloranilin wurden mit 220 ccm Wasser und 70 ccm konzentrierter Salzsäure erwärmt. Die Lösung filtriert man von etwas Verunreinigung ab und ermäßigt die Temperatur durch Einstellen in Kältemischung auf 5° unter Null. Dabei scheidet sich das Hydrochlorid zum größten Teile aus. Fügt man nun 8.5 g Natriumnitrit in 35 ccm Wasser langsam und unter Turbinieren hinzu und kontrolliert das Ende der Reaktion durch die Jodstärkereaktion[1]), so erhält man eine Lösung, in der nur sehr geringe Mengen flockiger Diazoamidoverbindung schwimmen. Andererseits mischt man 14 g cyanessigsaures Äthyl und 95 g geschmolzenes Natriumacetat in 168 ccm Wasser mit 640 ccm Alkohol und läßt bei 0° die filtrierte, wäßrige Diazoniumsalzlösung in die alkoholische des »Komponenten« langsam einlaufen. Hält man die Verdünnungsverhältnisse genau ein, so scheidet sich alsbald ein dichter Brei von gelbroten Krystallen aus, die man abnutscht, mit 50-prozentigem Alkohol wäscht und »auf dem Ofen« trocket: Ausbeute 35 g.

Krystallisiert man das bei 103—105° schmelzende »Rohprodukt« aus angesalzsäuertem Alkohol um, so erhält man ein völlig einheitlich aussehendes Präparat, welches zwischen 146—147° schmilzt und Analysenzahlen liefert, die glatt auf die Formel $C_{11}H_9O_2N_3Cl_2$ stimmen.

0.1594 g Sbst.: 0.2719 g CO_2, 0.0453 g H_2O.

$C_{11}H_9O_2N_3Cl_2$ (285.9). Ber. C 46.17, H 3.15.
Gef. » 46.52, » 3.18.

Das Präparat löst sich mit bräunlich gelbgrüner Farbe in konzentrierter Schwefelsäure, fällt aber beim Verdünnen wieder als amor-

---

[1]) Bülow, Chemische Technologie der Azofarbstoffe, Bd. II, S. 9.

phes, hellgelbes Pulver aus. Noch viel leichter löst es sich in heißem Pyridin. Verwässert man die Solution, so scheidet es sich in rötlichgelben, krystallinischen Blättern ab. Die siedende Eisessiglösung ist hellgelb; auch aus ihr fällt Wasser die Substanz in Nadeln aus.

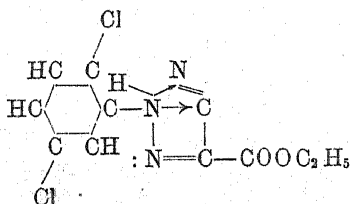
Isolierung des bei 104—104½° schmelzenden Isomeren.

10 g des auf die eine oder die andere Weise erhaltenen, nicht ganz einheitlichen Gemisches werden in 150 ccm absolutem Alkohol gelöst und 5 ccm 50-prozentiger Kalilauge hinzugegeben. Man kocht die Lösung auf und kühlt sie dann rasch in Kältemischung ab. Dabei fällt bereits ein Teil des gelben Kaliumsalzes aus, noch mehr, wenn man die gleiche Menge reinen Äthers zumischt. Man nutscht es ab, löst es unter Zusatz einiger Tropfen Lauge in viel heißem Wasser, kühlt, leitet in die klare Lösung *Kohlendioxyd* ein, bis das Salz zersetzt ist und wiederholt die Prozedur noch einmal, mit dem Unterschiede, daß man diesmal nur 3 ccm Lauge anwendet. Die gereinigte Kaliumverbindung wird in 300 ccm Wasser aufgenommen und die alkalisch reagierende Flüssigkeit unter heftigem Turbinieren einlaufen gelassen in 300 ccm Wasser + 10 ccm konzentrierte Salzsäure.

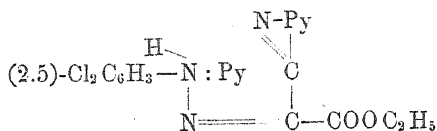
Die ausfallende, *schwach* gelbliche Verbindung $C_{11}H_9O_2N_3Cl_2$ wird durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus einem indifferenten Lösungsmittel gereinigt. Sie krystallisiert in Nadeln, die bei 100° zu sintern beginnen und bei 104½° schmelzen. Die Verbrennung ergibt dieselben Prozentzahlen wie das Gemisch der Isomeren und wie der bei 177° schmelzende Körper.

$C_{11}H_9O_2N_3Cl_2$ (Cl:Cl = 2:5, Schmp. 104—104½° rein), löst sich gelb, doch nicht besonders farbstark in konzentrierter Schwefelsäure (Halochromie). Beim Verdünnen wird die Flüssigkeit zuerst milchig *weiß*, dann scheiden sich langsam Krystallnadeln aus. Es löst sich ferner sehr leicht in Chloroform, Benzol, Essigester und Eisessigsäure *und zwar fast völlig farblos* im scharfen Gegensatz zur *gelben* pyridinigen Solution.

Jene Solvenzien verändern den cyclischen Bau des Moleküls:

```
                 Cl
                /
      HC      C   H        N
        _____      \     //
   HC<         >C—N—>C
      \_____/       |      |
        C     CH  : N==C—COOC2H5
       /
     Cl
```

nicht, während das stark basische Pyridin, dem Alkali ähnlich, die Aufspaltung zum Cyanglyoxylsäureester-[2.5-dichlor-phenylhydrazon]

bewirkt, unter gleichzeitiger Anlagerung des Lösungsmittels im Sinne des Ausdrucks:

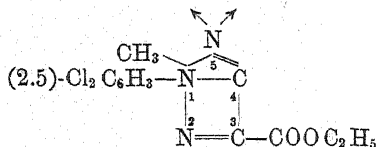
```
                              N-Py
                  H\          \\|
(2.5)-Cl2 C6H3—N : Py          C
                  |            |
                  N=========  C—COO C2 H5
```

0.1359 g Sbst.: 0.2296 g CO_2, 0.0415 g H_2O. — 0.1664 g Sbst.: 0.1676 g AgCl.

$C_{11}H_9O_2N_3Cl_2$. Ber. C 46.17, H 3.15, Cl 24.80.
Gef. » 46.08, » 3.42, » 24.91.

Methylierung des bei 104—104½° schmelzenden Isomeren der 2.5-Dichlor-anilin-Kombination.

4 g des reinen, bei 104—104½° schmelzenden Körpers werden gelöst in 16 ccm siedendem, absolutem Alkohol + 6 ccm 20-prozentiger Kalilauge. Nach Abkühlen durch Kältemischung und Zusatz absoluten Äthers saugt man das ausgeschiedene gelbe Salz ab und trocknet es scharf auf dem Wasserbade. Es wird in kleinem Kölbchen mit Dimethylsulfat durchfeuchtet, dann 15 Minuten in kochendem Wasserbade erhitzt. Dabei entsteht eine schwach gelbliche Flüssigkeit, die zur Zerstörung überschüssigen Dimethylsulfats mit warmem Wasser behandelt wird. Das ausgeschiedene dicke Öl muß mehrmals mit Wasser gewaschen werden. Zuletzt gießt man dies so gut wie möglich vom zähflüssigen Teile ab, fügt einige Tropfen Weingeist hinzu und kratzt die Masse so lange mit dem Glasstabe, bis sie zu erstarren beginnt. Das aus verdünntem Alkohol umkrystallisierte Präparat (3.4 g) bildet wasserhelle, derbe Platten, die bei 128—129° — nach längerer Zeit schon etwas niedriger — schmelzen. Analysen Nr. 1.

Genau dasselbe Produkt erhält man bequemer, wenn man das durch Kupplung gewonnene Gemisch der beiden isomeren Grundkörper methyliert und so die umständliche Isolierung des bei 104—104½° schmelzenden Körpers umgeht. Das »Verfahren zur Darstellung« entspricht völlig dem vorstehend beschriebenen. Man erhält aus 5 g Ausgangsmaterial 3 g der reinen, schön krystallisierten, bei 128—129° schmelzenden Substanz (Analysen Nr. 2), der wir die cyclische, stabilisierte Formel:

```
                        ↖ ↗
                         N
             CH3\      /5 \\
(2.5)-Cl2 C6H3—N————————C
               |1       4|
               |2       3|
               N========C—COO C2 H5
```

zuerteilen. Das starre, nicht rollende Methyl stabilisiert den Molekularbau. Die »lockere Bindung« andeutenden »Valenzpfeile« der Formel von S. 2197 zwischen den Atomen 1.4 und 1.5 des fünfgliedrigen heterocyclischen Ringes sind hier durch die »normale«

Bindung kennzeichnenden Striche ersetzt, die der Aufspaltung, wie aus seinem Verhalten gegen Pyridin (s. u.) hervorgeht, größeren Widerstand leistet.

Sie löst sich in konzentrierter Schwefelsäure völlig farblos auf und fällt beim Verdünnen mit Wasser wieder aus, wird aufgenommen: nicht besonders gut von siedendem Äther, sehr leicht von Chloroform, Benzol und Essigester, recht gut von Aceton und Alkohol, etwas schwieriger von Eisessig und zerfließend leicht in Pyridin. Aus all diesen ungefärbten Lösungen kann man das Präparat durch geeigneten Zusatz von Ligroin oder Wasser wieder krystallinisch fällen.

1. 0.1254 g Sbst.: 0.2186 g CO_2, 0.0415 g H_2O. — 0.1165 g Sbst.: 0.2047 g CO_2, 0.0403 g H_2O. — 2. 0.1447 g Sbst.: 0.2533 g CO_2, 0.0496 g H_2O. — 0.1569 g Sbst.: 0.1496 g AgCl.

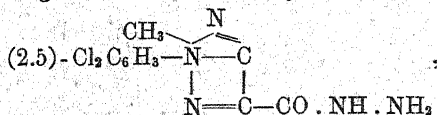
$C_{12}H_{11}O_2N_3Cl_2$.	Ber.	C 48.02,	H 3.67,	Cl 23.64.
Nr. 1.	Gef.	» 47.52, 47.92,	» 3.71, 3.87,	» —
Nr. 2.	»	» 47.74,	» 3.79,	» 23.57.

Einwirkung von Hydrazin auf das bei 128—129° schmelzende isomere 2.5-Dichlor-methyl-Produkt.

Die Darstellung des Hydrazides schließt sich eng an die des 2.4-isomeren, vorne beschriebenen, an. Schon als Rohprodukt bildet es schöne, weiße Büschel. Krystallisiert man es aus kochendem Wasser um, so erhält man einen dichten Filz weißer Nadeln, die bei 161—162° schmelzen. Ausbeute 0.7 g.

Das Hydrazid löst sich in konzentrierter Schwefelsäure nur mit schwach gelber Farbe (Cyclokörper!), die beim Verdünnen erhalten bleibt. Zusatz von Bichromat bewirkt Aufschäumen und Übergang in ein schmutziges Grün (Zerstörung!). Natriumnitrit macht die saure Solution zunächst gelber, dann trübt sie sich milchig (Azid!). Auch in stark verdünnter Kalilauge löst sich der amphotere Körper nur schwach gelb. Kohlendioxyd und Essigsäureüberschuß fällen ihn in büschelig gruppierten, farblosen Nadeln aus. Erhitzt man die wäßrige Flüssigkeit zum Sieden, so lösen sie sich, krystallisieren aber beim Erkalten wieder aus. Deswegen kann man die saure Base aus ihren kalten, verdünnt salzsauren Lösungen durch Natriumacetat abscheiden.

Dieses »stellungsisomere 2.5-Dichlorhydrazid«:

```
                  N
           CH₃\  /⩵
(2.5)-Cl₂C₆H₃—N——C        ,
              |   |
              N══C—CO.NH.NH₂
```

ist nicht gut löslich in Äther, viel besser in Chloroform, Benzol und

Essigester und daraus in Nadelbüscheln fällbar durch geeigneten Ligroinzusatz.

0.1221 g Sbst.: 0.1892 g CO_2, 0.0382 g H_2O. — 0.1251 g Sbst.: 0.1258 g AgCl.

$C_{10}H_9ON_5Cl_2$ (285.9). Ber. C 41.97, H 3.15, Cl 24.80.
Gef. » 42.26, » 3.56, » 24.86.

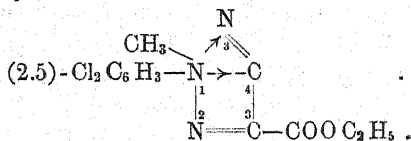
Löst man 0.5 g des Präparats in 10 ccm absolutem Alkohol, gibt 0.5 g Benzaldehyd hinzu und kocht das Gemisch 1½ Stunden am Rückflußkühler, so kommt beim Erkalten ein dicker Brei weißer Nadeln heraus: 0.5 g. Das Hydrazon wird aus 90 ccm Alkohol umgelöst: derbe, wasserhelle, sternförmig angeordnete Krystalle, die unter Zersetzung bei 197° schmelzen.

Die Verbindung löst sich in konzentrierter Schwefelsäure schwach gelb; Kaliumbichromat färbt die Solution tief dunkelbraun; Verwässern bewirkt Ausscheidung. Sie ist fast unlöslich in Äther, leicht löslich in Chloroform, noch besser in Pyridin und wird aus jenem durch Ligroin, aus diesem durch wenig Wasser in schneeweißen Büscheln gefällt.

0.1349 g Sbst.: 0.2747 g CO_2, 0.0515 g H_2O. — 3 Stunden getrocknet bei 80°: 0.1218 g Sbst.: 0.2438 g CO_2, 0.0418 g H_2O. — 0.1463 g Sbst.: 0.1110 g AgCl.

$C_{17}H_{13}ON_5Cl_2$ (373.9). Ber. C 54.56, H 3.48, Cl 18.96.
Gef. » 55.52, 54.59, » 4.28, 3.84, » 18.76.

Reduktive Aufspaltung des bei 132° schmelzenden, methylierten 2.5-Dichlor-Isomeren:

```
                       N
             CH3\    ↗3\\
(2.5)-Cl2C6H3—N->-C
               |1    4|
               |2    3|
               N====C—COOC2H5 .
```

Durch Reduktionsmittel wandelt sich fünfwertiger Stickstoff im Sinne der herrschenden Theorie in dreiwertigen um. Seine beiden »Kryptovalenzen«[1]), welche in Konstitutionsformeln das besondere Bindungszeichen: → erhalten sollen, entsprechen in ihrer Bindungsstärke oder »Kondensationsenergie« nicht den drei Haupt- oder »Primärvalenzen«. Diese vermögen benachbarte Atome quantitativ stärker als jene zu verketten. Je lockerer die Kupplung, um so größer ist die »Reaktionsfähigkeit«, welche also nur als ein nachweisbarer Ausdruck ungleichwertiger, im Atom ruhender Elementarkräfte

[1]) Bülow und v. Sicherer, B. 34, 3920 [1901]; Bülow, B. 44, 601 [1911].

anzusehen ist. Stickstoffderivate mit besonders ausgeprägter Aktivität (Diazomethan, Diazoessigester, Diazoniumsalze, auch wohl das sich von letzterem ableitende Phenylhydrazen usw.) enthalten also zum mindesten ein fünfwertiges Stickstoffatom.

Zur reduktiven Aufspaltung unseres durch die Formel gekennzeichneten Körpers vom Schmp. 128—129° lösten wir 5 g in 40 ccm heißen Alkohols, gaben 4 g Zinkstaub hinzu und ließen unter Sieden am Rückflußkühler 10—12 ccm konzentrierte Salzsäure zutropfen. Die anfangs farblose Lösung wird schmutziggelb, das Zink ballt sich zusammen und nach 1½ Stunden ist die Flüssigkeit wasserhell. Man filtriert sie, destilliert die Hälfte des Alkohols ab und läßt einen weiteren Teil in offener Schale langsam verdunsten. Dabei scheiden sich im Laufe von 24 Stunden derbe Krystalle eines Zinkdoppelsalzes ab. Man saugt sie ab, löst sie in Wasser, übersättigt die Solution mit Lauge, schüttelt sie mit Äther aus, wäscht den Extrakt mit Wasser, trocknet ihn mit Kaliumcarbonat und verjagt zum Schlusse das Lösungsmittel. Ein Teil des als Öl hinterbleibenden Monomethyl-2.5-dichlor-anilins, welches auch in Kältemischung nicht zum Erstarren gebracht werden konnte, wird im Reagensrohr mit 1.5 ccm Essigsäure-anhydrid 24 Stunden unter Rückfluß zum Kochen erhitzt, die Reaktionsflüssigkeit mehrmals mit heißem Wasser behandelt, der Rückstand in Äther aufgenommen, der Extrakt mit Kaliumcarbonat getrocknet und dann das Lösungsmittel bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten gelassen. Dabei scheiden sich derbe Krystalle der acetylierten, sekundären Base ab, die auf Ton gestrichen, von anhaftendem Öl befreit und endlich aus niedrigsiedendem Ligroin (35—70°) umkrystallisiert werden. Wir erhielten 1.5 g derbe, wasserhelle, analysenreine Substanz, die bei 69—70° schmilzt (Acetyl-methyl-2.5-dichlor-anilin).

0.1384 g Sbst.: 0.2527 g CO_2, 0.0533 g H_2O. — 0.1566 g Sbst.: 0.2047 g $AgCl_2$.

$C_9H_9ONCl_2$ (217.9). Ber. C 49.56, H 4.13, Cl 32.54.
Gef. » 49.80, » 4.31, » 32.32.

Das wie vorstehend durch Abbau aus $C_{17}H_{13}ON_5Cl_2$ gewonnene Acetyl-dichlor-methyl-anilin stellten wir, zur Kontrolle, auf synthetischem Wege her, indem wir 2 g 2.5-Dichloranilin vorsichtig mit wenig mehr als einem Molekül Dimethylsulfat erwärmten, bis Reaktion eintritt. Dann kocht man das Öl, zur Zerstörung überschüssigen Methylierungsmittels, auf, macht die Flüssigkeit alkalisch, treibt das Dichlor-monomethylanilin mit Wasserdampf über, äthert das Destillat aus, trocknet den Extrakt mittels Pottasche und läßt das Lösungsmittel bei Tagestemperatur verdunsten. Der zähe Rückstand erstarrt nicht. Man wandelt ihn, wie das im vorhergehenden Präparat beschrieben worden ist, in 2.4-Dichlor-methyl-acetanilid um, das gereinigt, wie jenes, bei 69—70° schmilzt. Ausbeute 0.4 g.

0.1445 g Sbst.: 0.2614 g CO_2, 0.0574 g H_2O.

$C_9H_9ONCl_2$. Ber. C 49.56, H 4.13.
Gef. » 49.34, » 4.45.

Nitroso-methyl-2.5-dichloranilin, $(NO)(CH_3)N.C_6H_3(Cl)_2$-(2.5).

Das durch reduktive Aufspaltung aus dem methylierten Kuppelungsprodukt von 2.5-Dichlorphenyldiazoniumsalz mit Cyanessigester erhaltene »rohe Monomethyl-2.5-dichloranilin, welches auch in Kältemischung nicht zum Erstarren gebracht werden konnte«, wurde nach unten angegebenem Verfahren in das reine Nitroso-monomethyl-2.5-dichloranilin übergeführt. Es schmilzt bei 66—67°.

Um seine Konstitution mit Sicherheit zu beweisen, wurde 2.5-Dichlor-anilin mit Dimethylsulfat monomethyliert, die sekundäre Base mit Wasserdampf übergetrieben, das getrocknete Öl für sich destilliert und seine salzsaure Lösung mit genügend Natriumnitrit versetzt. Aus dieser von Diazoverbindung freien Lösung schied sich das Nitroso-monomethyl-2.5-dichloranilin in öligen, bald erstarrenden Tropfen aus. Krystallisiert man das Rohprodukt aus verdünntem Alkohol um, so schmilzt auch dieses synthetisch gewonnene Nitrosamin bei 66°.

Damit nicht genug, haben wir das rohe destillierte Monomethyl-2.5-dichloranilin in seine reine (vorstehend beschriebene) Acetylverbindung $(CH_3)(CH_3.CO)N.C_6H_3Cl_2$-(2.5) (Schmp. 69—70°) übergeführt, die Acetylgruppe abgespalten und die nun unbedingt einheitliche sekundäre Base nitrosiert, krystallisiert und umgelöst. Schmelzpunkt wiederum 66—67°.

Und endlich schlugen wir noch einen letzten Weg ein, um mit absoluter Sicherheit zum absolut reinen Endprodukt zu kommen. Das aus der schon geputzten und destillierten Base in sekundärer Reaktion gewonnene, schmelzpunktreine Nitroso-methyl-2.5-dichlor-anilin verwandelten wir durch Reduktion in die sekundäre Base zurück. Diese wurde acetyliert (aus 25 g Base: 20 g Acetylat, Schmp. 69—70°), das Acetylat entacetyliert und endlich die regenerierte, sekundäre Base aufs neue mit demselben Endresulat nitrosiert: Schmp. 66—67°.

Durch diese mannigfachen Reaktionen ist die Stellung der Methylgruppe und somit indirekt auch die des reaktiven Wasserstoffatoms in den »Isomeren« völlig sichergestellt: sie haftet in den verschiedenen Formen am primären, der Phenylgruppe benachbarten Stickstoffatom.

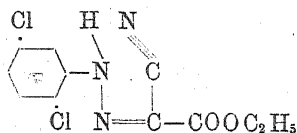
Nitroso-methyl-2.5-dichloranilin, Schmp. 66—67°, analysiert von Weil in München:

45.121 mg Sbst.: 68.12 mg CO_2, 13.12 mg H_2O. — 0.1460 g Sbst.: 19.5 ccm N (22°, 712 mm). — 0.1499 g Sbst.: 0.2064 g Cl.

Dr. Elias, Tübingen: 0.1018 g Sbst.: 0.1510 g CO_2, 0.0294 g H_2O. — 0.2560 g Sbst.: 32.6 ccm N (21°, 731 mm). — 0.1342 g Sbst.: 0.1831 g AgCl.

$C_7H_6ON_2Cl_2$ (204.99). Ber. C 40.9, H 2.95, N 13.67, Cl 34.6.
(Weil): Gef. » 41.17, » 3.25, » 14.46, » 34.15.
(Elias): » » 40.45, » 3.23, » 14.22, » 33.75.

Die Umwandlung des niederschmelzenden Kupplungsprodukts (Schmp. 104—104½°) aus 2.5-Dichloranilin und Cyanessigester in das höher, bei 145—146° schmelzende isomere β-Hydrazon:

```
 Cl    H  N
 .      \  \\
/‾‾‾\    \  \\
(     )—N    C
\___/    |    |
 Cl      N==C—COOC2H5
```

gelingt ohne Schwierigkeit durch längeres Kochen des ersteren mit Alkohol, besser noch mit Eisessig am Rückflußkühler. Das auskrystallisierende Präparat ist sehr beständig. Man kann es auf Temperaturen zwischen 170° und 235° erhitzen, ohne daß es, wieder abgekühlt, seinen Schmelzpunkt von 145—146° wesentlich verändert hat.

Die Rückverwandlung des höher (bei 145—146°) in den (bei 104—104½°) niederschmelzenden, isomeren 1-[2.5-Dichlorphenyl]-isodihydro-osotriazol-4-carbonsäureäthylester vollzieht sich, wie hier zum Schluß verallgemeinernd noch einmal bemerkt werden mag, durch Überführung des ersteren in sein Kaliumsalz, das man reinigt und mit viel Salzsäure zerlegt. Das ausfallende Produkt wird aus indifferenten Lösungsmitteln umkrystallisiert.

Hr. Dr. rer. nat. R. Huss hat uns bei einzelnen Abschnitten dieser langwierigen Untersuchungen mit viel Geschick und Eifer und vollem Verständnis für die Ziele der Arbeit unterstützt. Wir sprechen auch ihm unsern besten Dank aus.

231. W. Dieckmann: Über vermeintliche Isomerieerscheinungen beim Keto-acetyl-dibenzoyl-methan. (I. Mitteilung über Keto-Enol-Isomerie.)

[Mitteilung aus dem Chem. Laborat. der Kgl. Bayer. Akademie der Wissenschaften in München.]

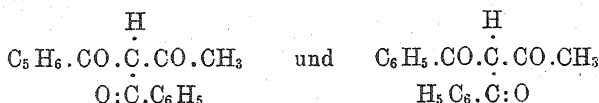
(Eingegangen am 14. August 1916.)

A. Michael hat in ausführlichen Abhandlungen[1]) über das Auftreten des Keto-acetyldibenzoylmethans in zwei isomeren Formen berichtet und aus seinen Beobachtungen weitgehende theoretische Folgerungen gezogen. Nach Michael wird das von Claisen[2]) ent-

---

[1]) A. Michael, B. 39, 206 [1906]; A. 390, 30 u. 46 ff. [1912].
[2]) Claisen, A. 291, 78 [1896].

deckte, aus dem Enol durch Umkrystallisieren aus 50-prozentigem Alkohol gewonnene Keto-acetyldibenzoylmethan vom Schmp. 107—110° durch Erwärmen mit Acetylchlorid in ein isomeres Keto-acetyldibenzoylmethan vom Schmp. 149° übergeführt, dessen Eigenschaften nach Michaels Ansicht[1]) es »als ein chemisch verschiedenes Individuum mit Sicherheit erkennen lassen.« Die als bewiesen angesehene Existenz des Keto-acetyldibenzoylmethans in isomeren Formen führt Michael[2]) auf die Verhinderung der freien Drehbarkeit einfach gebundener Kohlenstoffatome zurück, deutet die Isomeren durch die Raumformeln:

$$\begin{array}{rcl} & H & \\ & \dot{} & \\ C_5H_6.CO. & \dot{C} & .CO.CH_3 \\ O\!:\!C.C_6H_5 & & \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{rcl} & H & \\ & \dot{} & \\ C_6H_5.CO. & \dot{C} & .CO.CH_3 \\ & H_5C_6.C\!:\!O & \end{array}$$

und sieht in dieser Deutung die Erklärung für die nach seinen Versuchen außerordentlich leicht, schon bei der Behandlung mit indifferenten Lösungsmitteln erfolgende, wechselseitige Umlagerung der Isomeren.

Bei dem Studium des Acetyldibenzoylmethans, das ich im Verfolg demnächst mitzuteilender eingehender Untersuchungen über die Umlagerungsgeschwindigkeit von Keto-Enol-Isomeren unternahm, wurden Beobachtungen gemacht, die für die von Michael festgestellten Erscheinungen eine völlig abweichende Auffassung und Deutung ergaben. Diese nahm ihren Ausgang von der überraschenden Feststellung, daß das nach Claisen aus dem Enol durch Umkrystallisieren aus 50-prozentigem Alkohol gewonnene und mit reinem 50-prozentigen Alkohol gewaschene Keto-acetyldibenzoylmethan, das in Schmelzröhrchen aus Thüringer Glas in Übereinstimmung mit Claisens Angaben bei 107—110° schmilzt, in Schmelzröhrchen aus Jenaer Glas den von Michael für das Isomere angegebenen hohen Schmelzpunkt von über 140° zeigt, der durch Waschen des Ketons mit salzsäurehaltigem 50-proz. Alkohol auf 145—147° gehoben wird. Weiter wurde gefunden, daß jede Spur alkalischer Agenzien den Schmelzpunkt auch in Jenaer Glas merklich herabsetzt, und daß schon sehr geringe Mengen solcher Agenzien — wie sie z. B. durch Waschen des Ketons mit stark verdünnten, etwa $^1/_{200}$-normalen Lösungen von Alkaliacetat zugeführt werden — genügen, um den Schmelzpunkt in Jenaer Glas auf die von Claisen angegebene Temperatur (107—110°) oder noch weiter herabzudrücken. Alle solche alkalihaltigen und niedrig schmelzenden Präparate liefern beim Waschen mit alkalifreien oder schwach säurehaltigen Lösungs-

---

[1]) A. **390**, 53 [1912]. [2]) A. **390**, 41 [1912].

mitteln, z. B. $^1/_{100}$-normaler Salzsäure in 50-prozentigem Alkohol, das in Jenaer Glas über 140° schmelzende Keton zurück.

Die Deutung dieser merkwürdigen Erscheinung ergab sich auf Grund der von Knorr[1]) beim Acetessigester beobachteten und von mir[2]) beim Studium der Umlagerungsgeschwindigkeit von Keto-Enol-Isomeren wiederholt festgestellten Tatsache, daß die Umlagerung von Keto-Enol-Isomeren ebenso wie durch alkalische Agenzien schon durch die Alkaliwirkung gewöhnlichen Glases in oft sehr erheblichem Grade beschleunigt wird. Ein Zusammenhang zwischen dieser beschleunigenden Wirkung alkalischer Agenzien auf die Umlagerungsgeschwindigkeit von Keto-Enol-Isomeren und den beim Keto-acetyldibenzoylmethan beobachteten Schmelzerscheinungen erschien um so einleuchtender, als schon Claisen festgestellt hatte, daß das Schmelzen des Keto-acetyldibenzoylmethans unter Enolisierung erfolgt.

Die Herabsetzung des Schmelzpunktes durch alkalische Agenzien war nach dieser Auffassung durch die Beschleunigung der Enolisierung bedingt. Durch titrimetrischen Verfolg dieser Erscheinungen nach der Brommethode von K. H. Meyer[3]) konnte festgestellt werden, daß beide Faktoren — Spuren von alkalischen Agenzien ebenso wie gewöhnliches Glas — den Übergang des Ketons in Enol beim Schmelzen momentan herbeiführen, während die Enolisierung des reinen Ketons beim Schmelzen in Jenaer Glas trotz der höheren Temperatur merklich langsamer erfolgt.

Dem Schmelzen geht in allen Fällen ein Erweichen und Sintern voraus, das meist einige Grade unterhalb der Temperatur völligen Schmelzens beginnt und sich zuerst an den Wandungen des Glases bemerkbar macht. Die Abhängigkeit des Schmelzpunktes von der Natur des Glases und seiner verschiedenen Alkaliwirkung erhellt daraus, daß das reine alkalifreie Keto-acetyldibenzoylmethan in Schmelzröhrchen aus Kavalierglas-Bohemia einen Schmelzpunkt von etwa 125° zeigt[4]).

War damit die Schmelzpunktserniedrigung beim Keto-acetyldibenzoylmethan durch alkalische Agenzien und durch die Alkaliwirkung des gewöhnlichen Glases auf bekannte Erscheinungen zurückgeführt,

---

[1]) Knorr, Rothe und Averbeck, B. 44, 1150 [1911].

[2]) Über den katalytischen Einfluß von gewöhnlichem Glas auf die Reaktionen der 1.3-Dicarbonylverbindungen vergl. auch: Dieckmann und Stein, B. 37, 3370 [1904] und Dieckmann, Hoppe und Stein, B. 37, 4627 [1904].

[3]) B. 45, 2862 [1912].

[4]) Die Prüfung anderer Glassorten steht noch aus, soll aber alsbald in Angriff genommen werden.

so blieb noch die eigenartige Beobachtung zu erklären, daß das nach Michael durch Einwirkung von Acetylchlorid erhaltene Keto-acetyldibenzoylmethan, das in Jenaer Glas ebenso wie das reine nach Claisen gewonnene Keton bei 146—149° schmilzt, in gewöhnlichem Glas einen mittleren, meist gegen 125—130° liegenden Schmelzpunkt zeigt.

Auch hier boten die beim Studium der Umlagerungsgeschwindigkeit gewonnenen Erfahrungen einen Fingerzeig. Bei diesen hatte sich ergeben, daß die beschleunigende Wirkung weichen Glases ebenso wie die von alkalischen Agenzien durch Zusatz geringer Mengen von starken Säuren aufgehoben oder doch weitgehend herabgesetzt werden kann. Die gleiche Wirkung war danach auch bei den Schmelzerscheinungen des Keto-acetyldibenzoylmethans zu erwarten. Da flüchtige Säuren hier nicht in Betracht kamen, wurden zur Prüfung die auch in andern Fällen mit gutem Erfolg verwendeten nicht flüchtigen, starken organischen Säuren (Oxalsäure und Phthalsäure) herangezogen. Tatsächlich üben diese Säuren die erwartete Wirkung aus und heben schon in Mengen von weniger als 1 % des angewandten Ketons den Schmelzpunkt in gewöhnlichem Glas auf die von Michael angegebene Höhe (145—147°), während der Schmelzpunkt in Jenaer Glas unverändert bleibt oder doch nur eine geringe Erhöhung auf 150—151° erfährt[1]).

Damit war auch der Schlüssel für die den Schmelzpunkt erhöhende Wirkung des Acetylchlorids gegeben. Sie mußte auf der Zuführung geringer Mengen von nicht flüchtiger Säure beruhen, und diese konnte nur von einem Gehalt des Acetylchlorids an Phosphorchloriden herrühren, die zur Bildung von Phosphorsäure oder phosphoriger Säure Anlaß gaben. Dieser Auffassung entsprach es, daß sich in dem auch von Michael angewandten Acetylchlorid »Kahlbaum« geringe Mengen von Phosphorverbindungen nachweisen ließen, die sich in dem mit Acetylchlorid behandelten Keto-acetyldibenzoylmethan wiederfinden, und daß sich die gleiche Schmelzpunktserhöhung in gewöhnlichem Glas durch Waschen des Ketons mit verdünnten Lösungen von Phosphorsäure oder phosphoriger Säure bewirken ließ.

Nach Entfernung der beigemengten Säure, z. B. durch Waschen mit 50-proz. Alkohol, zeigen alle so gewonnenen Präparate — auch die durch Einwirkung von Acetylchlorid erhaltenen — in gewöhnlichem Glas wieder den Schmelzpunkt (107—110°) des reinen Keto-acetyldibenzoylmethans und damit ist erwiesen, daß die durch den Säure-

[1]) Diese Erhöhung des Schmelzpunktes ist dahin zu deuten, daß auch das Jenaer Glas eine geringe Alkaliwirkung ausübt.

gehalt bewirkte Schmelzpunktserhöhung nur auf einer teilweisen oder vollständigen Aufhebung der Alkaliwirkung des Glases beruht.

Ebenso deutlich wie in den Schmelzpunkten tritt der Einfluß des gewöhnlichen Glases oder von alkalischen Agenzien auch in den Schmelzerscheinungen bei 100° resp. 110° hervor. Nach Michael[1]) schmilzt das Claisensche Keton bei 100° nach 6 Minuten, bei 110° im Toluoldampf nach 1/2 Minute, während das mit Acetylchlorid behandelte Keton bei 100° nach etwa 2 Stunden, bei 110° nach 40 Minuten geschmolzen war. Bei meinen Versuchen war das reine, alkalifreie Keton in Jenaer Glas bei 100° auch nach zehnstündigem Erhitzen noch nicht geschmolzen und erforderte bei 110° etwa 2 Stunden bis zum Schmelzen, während das gleiche Präparat in gewöhnlichem Glas bei 100° innerhalb einer Viertelstunde, bei 110° in weniger als einer Minute schmolz und sich etwa ebenso verhielt wie ein alkalihaltiges Keton in Jenaer Glas. Geringe Mengen von Oxalsäure oder Phthalsäure ändern das Verhalten in Jenaer Glas nicht wesentlich, bringen aber in gewöhnlichem Glas eine bedeutende Verzögerung hervor (ein durch Eindunsten mit $^{n}/_{100}$-Phthalsäure-haltigem Äther gewonnenes Präparat war bei 110° in Jenaer Glas nach ca. 4 Stunden, in gewöhnlichem Glas nach etwa 1 Stunde geschmolzen), heben also auch hier die beschleunigende Wirkung gewöhnlichen Glases in weitgehendem Maße auf.

In ihrer Gesamtheit führen diese Beobachtungen zu folgendem Ergebnis: *Michaels Annahme einer besonderen Isomerie beim Keto-acetyldibenzoylmethan ist nicht haltbar. Das Keto-acetyldibenzoylmethan existiert nur in einer Form. Sein Schmelzpunkt liegt bei Ausschaltnng aller alkalischen Agenzien in Jenaer Glas bei etwa 150°, wird aber infolge katalytischer Beschleunigung der Enolisierung durch alkalische Agenzien herabgedrückt und daher in gewöhnlichem Glas bei 107—110° gefunden.*

Mit dieser Auffassung stehen auch die von Michael[2]) beschriebenen Beobachtungen über die gegenseitigen Umwandlungen der vermeintlichen isomeren Ketoformen unter der Einwirkung verschiedener Lösungsmittel im Einklang unter der Voraussetzung, daß das von Michael angewandte Claisensche Keton oder die zur Verwendung kommenden Lösungsmittel nicht völlig frei von alkalischen Agenzien waren, und daß die Schmelzpunktsbestimmungen in einem relativ widerstandsfähigen Glas (wahrscheinlich Jenaer Glas) ausgeführt wurden[3]). Die bei Nachprüfung von Michaels Versuchen gemachten

[1]) A. 390, 58 [1912]. [2]) A. 390, 32 ff. und 60 ff. [1912].

[3]) Diese Voraussetzung dürfte um so eher zutreffen, als Michael selbst (B. 41, 1088, Fußnote 3 [1908]) auf die große Empfindlichkeit der Enole gegen die geringsten Spuren Alkali hinweist und bei seinen Versuchen dort sorgfältig mit Salzsäure ausgekochte Probierröhrchen aus Jenaer Glas anwendet.

Beobachtungen lassen sich dahin zusammenfassen, daß das reine Claisensche Keton bei der Behandlung mit reinen alkalifreien Lösungsmitteln seine Eigenschaften unverändert beibehält und zwar auch mit denen, die wie Eisessig und Essigsäureanhydrid nach Michael eine Umwandlung der hochschmelzenden in die niedrigschmelzende Form bewirken. Die von Michael als besonders merkwürdig hervorgehobene Beobachtung[1]), daß das niedrigschmelzende Keton durch Einwirkung von Chloroform in das hochschmelzende übergeführt wird, erklärt sich zwanglos durch die Annahme, daß Spuren von Alkali durch einen Salzsäuregehalt des Chloroforms in Alkalichlorid übergeführt und dadurch unwirksam gemacht werden. Wie zu erwarten war, zeigt das aus Chloroform umkrystallisierte Keton nur in Jenaer Glas den hohen Schmelzpunkt (146—149°), in gewöhnlichem Glas dagegen den gleichen niedrigen Schmelzpunkt (107—110°) wie das reine Keton.

Die katalytische Beeinflussung durch alkalische Agenzien tritt ebenso wie bei dem Keto-acetyldibenzoylmethan auch bei dem *Enol-acetyldibenzoylmethan* sehr deutlich in Erscheinung. Das nach Claisens[2]) Vorschrift durch Fällen seiner alkalischen Lösung mit Essigsäure erhaltene Enol besitzt die von seinem Entdecker angegebenen Eigenschaften. Es zeigt bei 80—85° nur ein Erweichen, kein Schmelzen und bleibt fest bis 99—100°, während es nach der Reinigung durch Umkrystallisieren aus Ligroin bei 80—85° schmilzt, bei langsamer Temperaturerhöhung bei 87—89° erstarrt und bei 99—101° zum zweiten Mal schmilzt. Als Ursache der so in Erscheinung tretenden schnelleren Ketisierung des durch Fällen mit Essigsäure direkt erhaltenen Produktes hat schon Claisen irgend eine katalytisch wirkende Beimengung vermutet, ohne deren Natur aufklären zu können. Es ließ sich nun leicht nachweisen, daß wiederum Spuren alkalischer Agenzien den wirksamen Katalysator darstellen. Wird das Enol aus seiner alkalischen Lösung mit überschüssiger Salzsäure statt mit Essigsäure gefällt, so zeigt es in Schmelzpunktsröhrchen von gewöhnlichem Glas schon in nicht umkrystallisiertem Zustand die von Claisen am reinen Enol beobachteten Schmelzerscheinungen. In Jenaer Glas dagegen schmilzt es bei 85° und ketisiert sich bei 85—95° so langsam, daß das Wiedererstarren erst nach $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde beginnt und sehr langsam fortschreitet[3]). Durch Zuführung alkalischer Agenzien, z. B. durch Waschen mit $^n/_{200}$-Natriumacetatlösung nimmt das reine Enol wieder die Schmelzerscheinungen des durch Essigsäure gefällten Enols an und behält diese auch in Jenaer Glas bei. Eine quantitative Ver-

[1]) A. **390**, 32 und 50 [1912]. [2]) Claisen, A. **291**, 59 [1896].

[3]) Das gleiche Verhalten zeigt auch das mit Essigsäure gefällte Enol nach dem Umkrystallisieren aus salzsäurehaltigem Alkohol.

folgung der Vorgänge durch Titration nach der Brommethode K. H. Meyers[1]) ließ die Erhöhung der Ketisierungsgeschwindigkeit durch alkalische Agenzien deutlich hervortreten und ergab, daß bei 90—95° die Ketisierung des reinen Enols in Jenaer Glas erst nach mehreren Stunden vollständig ist, während sie sich in gewöhnlichem Glas und bei Gegenwart von alkalischen Agenzien auch in Jenaer Glas in wenigen Minuten vollzieht.

In völligem Einklang mit dieser Auffassung der Schmelzvorgänge steht schließlich die Beobachtung, daß das aus alkalihaltigem Enol durch Erhitzen gewonnene Keton in Jenaer Glas bei 110° schmilzt, während das aus alkalifreiem Enol (durch Erhitzen auf 90—95° in gewöhnlichem Glas) erhaltene Keton in Jenaer Glas einen um einige Grade höheren Schmelzpunkt zeigt und daß alle so dargestellten Ketonpräparate nach Entfernung beigemengten Alkalis, z. B. durch Waschen mit verdünntem Alkohol oder salzsäurehaltigem Alkohol, das in Jenaer Glas über 140° schmelzende Keton liefern.

Eine Umwandlung des Enols in die Ketoform beim Aufbewahren war beim reinen Enol auch nach Monaten nicht nachweisbar, tritt aber in Übereinstimmung mit den Beobachtungen Claisens[2]) und K. H. Meyers[3]) bei alkalihaltigem Enol und somit auch bei dem durch Essigsäure gefällten Enol im Verlaufe kürzerer oder längerer Zeit ein, erweist sich also durch den katalytischen Einfluß alkalischer Agenzien bedingt.

Wie zu erwarten war, fand sich die beim Acetyldibenzoylmethan festgestellte Beeinflussung des Verhaltens durch alkalische Agenzien bei dem ihm analog konstituierten *Tribenzoylmethan* wieder, während Michael[4]) bei ihm Ketoformen von verschiedenem Schmelzpunkt nicht hat beobachten können und irrtümlich die Möglichkeit ähnlicher Stereoisomerie, wie er sie beim Keto-acetyldibenzoylmethan annimmt, für ausgeschlossen ansieht[5]).

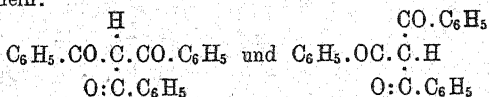
Das nach Claisen[6]) gewöhnlich bei 223—226°, bisweilen in reinstem Zustande bei 228—231° nach vorhergehendem starken Sintern schmelzende *Keto-tribenzoylmethan* zeigt in reiner Form in Jenaer Schmelzröhrchen den Schmelzpunkt von 245—250°, der in ge-

---

[1]) B. **45**, 2862 [1912].

[2]) A. **291**, 60 [1896]. [3]) B. **45**, 2863 [1912]. [4]) A. **390**, 41 [1912].

[5]) Bei Aufhebung der freien Drehbarkeit wäre Stereoisomerie im Sinne der Raumformeln:

$$\begin{array}{ccc} H & & CO.C_6H_5 \\ C_6H_5.CO.\dot{C}.CO.C_6H_5 & \text{und} & C_6H_5.OC.\dot{C}.H \\ O:\dot{C}.C_6H_5 & & O:\dot{C}.C_6H_5 \end{array}$$

zweifellos möglich.

[6]) A. **291**, 93 [1896].

wöhnlichem Glas auf ca. 230° sinkt. Spuren von alkalischen Agenzien setzen den Schmelzpunkt auch in Jenaer Glas auf etwa 223—230° herab.

Auch das reine, alkalifreie *Enol-tribenzoylmethan* (Oxybenzylidendibenzoylmethan) zeigt merkliche Abweichungen von den Angaben Claisens[1]), die sich bei alkalihaltigem Enol (daher auch bei dem aus alkalischer Lösung durch Essigsäure gefällten Enol) bestätigt fanden. In Jenaer Glas schmilzt das alkalifreie Enol, wie es durch Fällen der alkalischen Lösung mit überschüssiger Salzsäure erhalten wird, bei etwa 155° vollständig, erstarrt bei langsamer Temperaturerhöhung nach kurzer Zeit und zeigt dann den ungefähren Schmelzpunkt (240—245°) des reinen Ketons. In gewöhnlichem Glas geht es beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, in das Keton über und schmilzt dann bei 223—230°, entsprechend der von Claisen gegebenen Beschreibung, die für alkalihaltiges Enol auch beim Erhitzen in Jenaer Glas zutrifft.

Beim Aufbewahren bei gewöhnlicher Temperatur ist das reine Enol lange Zeit unverändert haltbar. Eine ähnlich schnelle Umwandlung in die Ketoform, wie sie Claisen für das mit Essigsäure gefällte Enol beschreibt, wird erst durch Beimischung alkalischer Agenzien bewirkt. Bei 100° war auch bei Verwendung reinen Enols und Jenaer Glases die Ketisierung meist schon nach einer Stunde vollständig, verlief aber wesentlich langsamer als in gewöhnlichem Glas oder bei Gegenwart alkalischer Agenzien, wie durch titrimetrischen Verfolg nach der Brommethode K. H. Meyers nachgewiesen werden konnte.

Auch die von Claisen beschriebene außerordentlich große Ketisierungsgeschwindigkeit des Enol-tribenzoylmethans in gelöstem Zustand erwies sich als wesentlich mitbedingt durch die Gegenwart alkalischer Agenzien und ist, wie einige orientierende Versuche zeigten, besonders in nicht dissoziierenden Lösungsmitteln erheblich geringer, als Claisen sie bei dem durch Essigsäure gefällten, alkalihaltigen Enol beobachtet hat.

An Interesse gewinnen diese Beobachtungen am Acetyldibenzoylmethan und Tribenzoylmethan durch den Nachweis, daß sich eine ähnliche Beeinflussung des Schmelzpunktes durch alkalische Agenzien bei anderen Keto-Enol-Isomeren wiederfindet. Nach noch nicht abgeschlossenen Versuchen tritt sie immer auf, wenn die Schmelze im Gleichgewicht wesentlich andere Zusammensetzung besitzt wie die krystallisierte Substanz, z. B. beim Keto-diacetbernsteinsäureester und Diphenylacetessigester, bleibt dagegen aus bei Verbindungen, die in festem und geschmolzenem Zustande die gleiche oder fast gleiche Zu-

[1]) A. **291**, 93 [1896].

sammensetzung zeigen, wie z. B. Succinylo-bernsteinsäureester und Phenylhydroresorcin.

Experimentelles.

Alle zur Anwendung kommenden Schmelzröhrchen wurden aus mit Salzsäure gut gereinigten Reagensgläsern hergestellt und durch Zuschmelzen vor der Einwirkung der Laboratoriumsluft geschützt. Als gewöhnliches Glas kam Thüringer Glas, als Jenaer Glas »Jenaer-Geräteglas« zur Verwendung. Die Schmelzpunktsbestimmungen wurden in etwa 1 mm weiten Röhrchen vorgenommen, die nach der Beschikkung zugeschmolzen wurden. Die beobachteten Schmelzpunkte zeigten in Übereinstimmung mit den Angaben Michaels je nach der Weite der Röhrchen und der Geschwindigkeit des Erhitzens kleine Unterschiede, die aber wenige Grade nicht überschritten. Fast ausnahmslos ging dem Schmelzen ein Sintern voraus.

Das *Keto-acetyldibenzoylmethan* wurde nach den Angaben Claisens durch Lösen des Enols in der ca. 30—60-fachen Menge siedenden 50-prozentigen Alkohols und langsames Erkaltenlassen gewonnen. Es schmolz nach gutem Absaugen und Waschen mit Äther in gewöhnlichem Glas bei ca. 107°, in Jenaer Glas in der Regel höher, meist bei 130—140°. Nach Waschen oder Umkrystallisieren der so gewonnenen Präparate mit säure- oder alkalihaltigen Lösungsmitteln wurden folgende Schmelzpunkte beobachtet:

	Schmp. in Jenaer Glas	Schmp. in gew. Glas
Nach Waschen mit 50-prozentigem Alkohol	142—145°	107—110°
» » » $^n/_{100}$-HCl in 50-prozentigem Alkohol	145—147°	107—110°
nach Waschen mit ca. $^n/_{100}$-Oxalsäure in Äther	147—150°	120—125°
» » » $^n/_{100}$-Phosphorsäure in 50-prozentigem Alkohol	143—145°	125—130°
nach Umkrystallisieren aus Chloroform[1]), Benzol, Eisessig oder Essigsäureanhydrid	145—146°	110°
nach Verreiben mit $^n/_{100}$-Oxalsäure oder Phthalsäure in Äther und Verdunsten des Lösungsmittels	150—151°	145—147°
nach Waschen mit $^n/_{1000}$-Natriumacetat in 50-prozentigem Alkohol	125°	107°
nach Waschen mit $^n/_{200}$-Natriumacetat in 50-prozentigem Alkohol	103°	102°
nach Waschen mit $^n/_{50}$-Natriumacetat in 50-prozentigem Alkohol	99°	99°
nach Einwirkung von Acetylchlorid nach Michaels Angaben	146—149°	125—130°

[1]) Alle Krystallisationen wurden in Jenaer Glas vorgenommen mit sorgfältig durch Destillation in Jenaer Glasgefäßen gereinigten Lösungsmitteln.

Alle Präparate zeigten nach Waschen mit reinem 50-prozentigen Alkohol oder $^n/_{50}$-Salzsäure in 50-prozentigem Alkohol in gewöhnlichem Glas den niedrigen Schmelzpunkt (107—110°), in Jenaer Glas den hohen Schmelzpunkt (ca. 145°).

Ketisierung des Enol-acetyl-dibenzoyl-methans beim Erhitzen auf 90—95°.

Die mit dem Enol beschickten Schmelzröhrchen wurden auf 90—95° erhitzt, nach dem Erkalten zertrümmert, ihr Inhalt in wenig Chloroform unter Zusatz einer Spur Oxalsäure gelöst und mit Brom in Alkohol nach K. H. Meyer[1]) titriert.

Substanz	Glassorte	Zeit Min.	Substanz g	Titer in ccm $^n/_{50}$-Thiosulfat	Keton %
alkalifrei	Jenaer	12	0.0300	10	11.5
»	»	250	0.0250	4	57.5
»	gewöhnl.	10	0.0310	1.5	87
»	»	45	0.024	0.1	99
alkalihaltig (mit Essigsäure gefällt)	Jenaer	12	0.037	1.2	91.4

Enolisierungsgeschwindigkeit des Keto-acetyl-dibenzoyl-methans beim Schmelzen.

Gewogene Mengen wurden in 2 mm weiten Röhrchen im Bad von 150° resp. 110° bis zum beendeten Schmelzen erhitzt, sofort abgekühlt, nach Zertrümmerung der Röhrchen in Chloroform gelöst und mit Brom in Alkohol nach K. H. Meyer[1]) titriert.

Alkalifreies Keton in Jenaer Glas bei 150° geschmolzen:
0.0270 g Sbst.: Titer 4 ccm $^n/_{50}$-Th. = 39.4 % Enol.

Alkalifreies Keton in gewöhnlichem Glas bei 150° geschmolzen:
0.0300 g Sbst.: Titer 10.7 ccm $^n/_{50}$-Th. = 95 % Enol.

Alkalifreies Keton in gewöhnlichem Glas bei 110° geschmolzen:
0.0275 g Sbst.: Titer 10 ccm $^n/_{50}$-Th. = 97 % Enol.

Alkalihaltiges Keton in Jenaer Glas bei 110° geschmolzen:
0.0210 g Sbst.: Titer 7.8 ccm $^n/_{50}$-Th. = 99 % Enol.

Tribenzoyl-methan. Das Enol läßt sich nach Lösen in wenig Chloroform mit Brom in Alkohol nach der von K. H. Meyer für das Acetyldibenzoylmethan ausgearbeiteten Methode[1]) bei ca. 10° gut titrieren.

Alkalifreies Enol, frisch dargestelltes Präparat:
0.0448 g Sbst.: Titer 13.5 ccm $^n/_{50}$-Thiosulfat = 99.6 % Enol.

Dasselbe, nach 6 Wochen langem Aufbewahren in Jenaer Glas:
0.0360 g Sbst.: Titer 10.6 ccm $^n/_{50}$-Thiosulfat = 95 % Enol.

---

[1]) B. 45, 2861 [1912].

Dasselbe, in Jenaer Glas auf 100° erhitzt; nach 10 Min.:
0.0149 g Sbst.: Titer 4.5 ccm $^{n}/_{50}$-Thiosulfat = 99 % Enol.
Dasselbe, in Jenaer Glas auf 100° erhitzt; nach 1 Stde.:
0.0136 g Sbst.: Titer 0.7 ccm $^{n}/_{50}$-Thiosulfat = 17 % Enol.
Alkalihaltiges Enol[1]), in Jenaer Glas auf 100° erhitzt, nach 10 Min.:
0.0082 g Sbst.: Titer 0.02 ccm $^{n}/_{50}$-Thiosulfat = 1 % Enol.
Dasselbe, nach 2-tägigem Aufbewahren bei gewöhnlicher Temperatur:
0.0530 g Sbst.: Titer 6.2 ccm $^{n}/_{50}$-Thiosulfat = 38.9 % Enol.

In Chloroformlösung erwies sich das Enol nach 48-stündigem Stehen bei 20° als fast unverändert: 0.0440 g Sbst. in 10 ccm Chloroform nach 48 Stdn.; Titer 13 ccm $^{n}/_{50}$-Thiosulfat = 97 % Enol.

Ähnlich verhält sich das reine Enol in Äther und Benzol. In Eisessiglösung tritt die Ketisierung schneller ein, erfordert aber bei 20° mehrere Stunden zur Vollendung, wie an der fortschreitenden Abscheidung des sehr schwer löslichen Ketons verfolgt werden kann. In Aceton verläuft sie langsamer, in Alkohol wesentlich schneller als in Eisessig. In allen Lösungsmitteln wird die Umwandlungsgeschwindigkeit durch Spuren alkalischer Agenzien stark erhöht.

---

232. W. Dieckmann: Zur Kenntnis des Formyl-phenyl-essigesters und Oxalessigsäure-methylesters. (II. Mitteilung über Keto-Enol-Isomerie.

[Mitteilung aus dem Chem. Laborat. der Kgl. Bayer. Akademie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 14. August 1916.)

Der in der voraufgehenden Mitteilung geführte Nachweis, daß der Schmelzpunkt bei Keto-Enol-Isomeren in hohem Grade von Spuren alkalischer Agenzien beeinflußt wird, lenkte mein Interesse auf den Formylphenylessigester, dessen Isomerieerscheinungen auch durch die eingehenden Untersuchungen von W. Wislicenus[2]), A. Michael[3]) und K. H. Meyer[4]) nicht völlig geklärt erscheinen. Neben dem flüssigen α-Ester und dem festen γ-Ester vom Schmp. 100—110° faßt Michael einen Ester vom Schmp. 40—42°, der durch Fällen der alkalischen Lösung mit Kohlensäure entsteht, als besonderes Isomeres auf, während Wislicenus[5]) diese von Michael als β-Ester bezeichnete Form als Gemisch von γ- und α-Ester betrachtet.

---

[1]) Erhalten durch Waschen mit $^{n}/_{100}$-Natriumacetatlösung.
[2]) A. **389**, 265 [1912].
[3]) A. **391**, 235 u. 275 [1912]; **406**, 137 [1914].
[4]) B. **45**, 2863 [1912]. [5]) A. **389**, 279 [1912].

Die über diesen β-Formylphenylessigester Michaels vorliegenden Angaben ließen es möglich erscheinen, daß in ihm γ-Ester vorliegt, dessen Eigenschaften durch einen Gehalt an Alkali in ähnlicher Weise modifiziert sind, wie das beim Acetyldibenzoylmethan nachgewiesen wurde. Mit dieser Annahme gut vereinbar waren vor allem folgende Angaben: β-Ester oder doch ähnlich niedrig schmelzende Formylphenylessigester entstehen nach W. Wislicenus[1]) immer dann, wenn der Formylphenylessigester aus seiner alkalischen Lösung mit zur völligen Absättigung des Alkalis unzureichenden Mengen Säure langsam gefällt, somit unter Bedingungen abgeschieden wird, unter denen ebenso wie beim Fällen mit Kohlensäure die Entstehung eines alkalihaltigen Esters möglich erscheint. Ferner wird der β-Ester in fast allen Lösungsmitteln schneller als γ-Ester zu α-Ester isomerisiert, geht aber beim Umkrystallisieren aus Trichloräthylen oder Bromoform[2]) und bei Behandlung mit salzsäurehaltigem Chloroform[3]) — also in Lösungsmitteln, die geeignet erscheinen, die Wirkung alkalischer Agenzien aufzuheben — in γ-Ester über.

Eine weitere Stütze für obige Annahme bieten folgende Beobachtungen: Der Schmelzpunkt des γ-Esters, der nach dem Umkrystallisieren des Esters aus Benzol in Jenaer Schmelzröhrchen gegen 100°, nach dem Waschen mit oxalsäurehaltigem Äther (ca. $^n/_{100}$-Oxalsäure) gegen 110° lag, wurde in Schmelzpunktsröhrchen aus gewöhnlichem Glas um 20—30° niedriger gefunden und durch alkalische Agenzien sehr erheblich herabgedrückt, so daß schon ein Verreiben des γ-Esters mit ganz geringen Mengen (Bruchteilen eines Prozentes) solcher Agenzien (z. B. Natriumäthylat, -carbonat oder -acetat) genügt, um den Schmelzpunkt des γ-Esters auf den des β-Esters herabzusetzen. Ferner zeigt der durch Alkalibeimischung erhaltene, niedrig schmelzende Ester in seinem ganzen Verhalten weitgehende Analogie mit Michaels β-Ester. Ebenso wie dieser geht er in neutralen Lösungsmitteln wesentlich schneller als reiner, alkalifreier γ-Ester in α-Ester über, läßt sich daher nicht aus Äther oder Benzol umkrystallisieren und nimmt in alkoholischer Lösung auf Zusatz von Eisenchlorid schneller als reiner γ-Ester die blaue Eisenchloridfärbung des α-Esters an. Alle diese Unterschiede gegenüber reinem γ-Ester verschwinden, wenn die alkalischen Agenzien durch geringe Mengen starker Säuren in ihrer Wirkung aufgehoben werden. Während der alkalihaltige γ-Ester und ebenso der β-Ester beim Lösen in Äther oder Benzol und darauffolgendem Verdunsten des Lösungsmittels flüssigen α-Ester hinter-

---

[1]) A. 389, 273 [1912]. [2]) Michael, A. 391, 278 [1912].
[3]) W. Wislicenus, A. 389, 283 [1912].

lassen, liefern sie nach Verreiben oder Lösen mit oxalsäure- oder phthalsäurehaltigem Äther (ca. $^{n}/_{100}$-Lösung) beim Verdunsten des Äthers krystallisierten Formylphenylessigester, der im Schmelzpunkt (ca. 110°) und Verhalten völlig dem γ-Ester gleicht[1]).

Wie alle diese Beobachtungen, stehen auch die beim Studium der Umlagerungsgeschwindigkeit in alkoholischer Lösung gewonnenen Erfahrungen im Einklang mit der Annahme, daß der Michaelsche β-Ester als alkalihaltiger γ-Ester aufzufassen ist: Die Umlagerungsgeschwindigkeit des γ-Esters in Alkohol oder salzsäurehaltigem Alkohol (z. B. $^{n}/_{25}$-HCl) ist über 5-mal so groß, wie die des α-Esters, wie sich durch Titration des Enolgehaltes mit Brom nach der Methode K. H. Meyers gut verfolgen ließ[2]). Michaels β-Ester zeigt in salzsäurehaltigem Alkohol annähernd die gleiche Umlagerungsgeschwindigkeit wie der γ Ester und stimmt auch darin überein mit den niedrig schmelzenden Estern, die aus γ-Ester durch Beimischung alkalischer Agenzien entstehen. Im Gegensatz zu dem reinen, alkalifreien γ-Ester, dessen Umlagerungsgeschwindigkeit in $^{n}/_{25}$-Salzsäure-Alkohol sich nach Lösen in Benzol noch nach zweistündigem Stehen der Benzollösung unverändert erweist und erst nach mehrtägigem Stehen in Benzollösung annähernd auf die des α-Esters zurückgeht, zeigt Michaels β-Ester ebenso wie alkalihaltiger γ-Ester schon nach etwa 10 Minuten langem Stehen in Benzollösung die Umlagerungsgeschwindigkeit des α-Esters, wird also viel schneller als der reine γ-Ester in Benzollösung zu α-Ester isomerisiert.

Wie über die Natur des β-Esters gehen die Ansichten auch auseinander bezüglich der Frage, in welcher Form der Formylphenylessigester in alkoholischer Lösung nach eingetretenem Gleichgewicht vorliegt. Während W. Wislicenus[3]) in den alkoholischen Gleichgewichtslösungen Enol- und Aldo-Ester im Gleichgewicht annimmt, vertritt Michael[4]) die Ansicht, daß in ihnen neben α-Ester ein Alkohol-Additionsprodukt desselben vorhanden ist. K. H. Meyers[5]) Untersuchungen haben ergeben, daß die Gleichgewichtslösung in Äthylalkohol 22% Enol, in Methylalkohol 16% Enol enthält, geben aber

---

[1]) Auch der aus dem α-Ester bei längerem Stehen sich ausscheidende feste Ester, dessen Schmelzpunkt in Jenaer Schmelzröhrchen bei ca. 90° lag, zeigt nach dem Waschen mit oxalsäurehaltigem Äther den Schmelzpunkt (ca. 110°) des reinen γ-Esters, stellt demnach vermutlich einen Spuren alkalischer Agenzien enthaltenden γ-Ester dar.

[2]) Die näheren Daten sollen später mitgeteilt werden.

[3]) A. **389**, 267 und 291 [1912].

[4]) A. **391**, 279 [1912] und **406**, 143 [1914]. [5]) B. **45**, 2863 [1912].

keinen Aufschluß über die Natur des in der Lösung neben Enolester vorhandenen, nicht zur Addition von Brom befähigten Anteils. Es wurde nun beobachtet, daß die Gleichgewichtslösung des Formylphenylessigesters in Eisessig zufolge der Titration mit Brom etwa 87% Enol enthält, während nach der von K. H. Meyer[1]) aufgefundenen Regel von der Proportionalität der Gleichgewichtskonstanten von Keto-Enol-Isomeren in verschiedenen Lösungsmitteln der Enolgehalt in Eisessig etwa der gleiche sein sollte, wie in Methylalkohol.

Durch diese Unstimmigkeit scheint mir die von Michael vertretene Ansicht gestützt, daß es sich in der alkoholischen Lösung nicht oder nicht ausschließlich um einen Gleichgewichtszustand zwischen Enol- und Aldo-Form handelt. Ein weiteres Argument zugunsten dieser Ansicht kann man wohl auch darin sehen, daß der dem Formylphenylessigester in seiner Konstitution nahe stehende Diphenylacetessigester, $C_6H_5.CH_2.CO.CH(C_6H_5).COOC_2H_5$, in seinen alkoholischen Gleichgewichtslösungen einen höheren Enolgehalt (in Äthylalkohol 31% Enol, in Methylalkohol ca. 20% Enol) zeigt als dieser, während nach Analogie das Gegenteil zu erwarten ist und in anderen Lösungsmitteln tatsächlich ein niederer Enolgehalt (in Eisessig ca. 20% Enol, in Benzol 45% Enol) auftritt als beim Formylphenylessigester[2]).

Auch vom *Oxalessigsäure-methylester* hat Michael[3]) vor längerer Zeit eine von der bekannten Form (Schmp. 74—76°) im Schmelzpunkt abweichende Form (Schmp. 85—87°) beobachtet und als Isomeres des gewöhnlichen Oxalessigsäuremethylesters angesprochen. Einer Notiz von Hantzsch[4]) zufolge ist es weder ihm noch Michael gelungen, diesen Ester von höherem Schmelzpunkt wieder zu erhalten. Nach meinen Beobachtungen scheint es sich auch hier um einen Fall von Schmelzpunktbeeinflussung durch alkalische Agenzien zu handeln. Reiner, nach Gaults Angaben[5]) aus dem Kaliumsalz gewonnener und im Jenaer Kolben im Vakuum destillierter Oxalessigsäuremethylester schmilzt in Schmelzröhrchen aus Thüringer Glas bei etwa 77°, zeigt aber in Schmelzröhrchen aus Jenaer Glas den Schmp. 87—90°. Die gleichen Schmelzpunkte wurden auch bei einem nach Michaels Angaben durch Fällen des Natriumsalzes mit Schwefelsäure

[1]) B. 47, 826 [1914].

[2]) Abweichend von den Angaben K. H. Meyers (B. 45, 2864 [1912]) ergab sich für die Gleichgewichtslösung des Formylphenylessigesters in Benzol ein Enolgehalt von etwa 95%: 0.1000 g γ-Ester in 10 ccm Benzol (unter Zusatz einer Spur K_2CO_3 zur Beschleunigung der Umlagerung) gelöst, erforderten nach 10-tägigem Stehen bei 20° bei der Titration mit Brom 9.9 ccm $^n/_{10}$-Bromlösung statt ber. 10.4 ccm $^n/_{10}$-Bromlösung: Enolgehalt 95.2%.

[3]) B. 39, 206 [1906]. [4]) B. 48, 1419 [1915]. [5]) C. r. 158, 711 [1914].

erhaltenen Ester beobachtet und blieben beim Umkrystallisieren des Esters aus reinem Petroläther unverändert. Erhitzen der hochschmelzenden Ester auf ca. 50° hatte entgegen Michaels Angaben keine Änderung des Schmelzpunktes zur Folge, dagegen bewirkte Beimengung von Spuren alkalischer Agenzien, z. B. Natriumacetat, eine starke Erniedrigung des Schmelzpunktes auf 74° und darunter. Da es ferner gelang, den Schmelzpunkt niedrig schmelzender Ester durch Waschen mit oxalsäurehaltigem Äther auf etwa 85° zu heben, scheint mir Michaels Annahme, daß in den Oxalessigsäuremethylestern von verschiedenem Schmelzpunkt isomere Ester vorliegen, nicht haltbar.

Wie der Schmelzpunkt wird auch die Beständigkeit des Oxalessigsäuremethylesters durch alkalische Agenzien stark beeinflußt. Während nach Gault der Oxalessigsäuremethylester nicht unverändert haltbar ist[1]), erwies er sich in reiner, alkalifreier Form auch nach monatelangem Aufbewahren in Jenaer Glas unverändert und gab bei der Titration mit Alkali stimmende Werte:

0.2160 g Oxalessigsäuremethylester nach 4 Monate langem Aufbewahren brauchen in alkoholischer Lösung zur Neutralisation 11.5 ccm $^{n}/_{10}$-Kalilauge (ber. 11.5 ccm $^{n}/_{10}$-Kalilauge).

Bei der Titration mit Brom nach K. H. Meyer wurden bei den Oxalessigestern für die Enolgehalte der Gleichgewichtslösungen in Äthyl- und Methylalkohol Werte erhalten, die — wenn auch mit einiger Unsicherheit behaftet — mit den

---

[1]) Der als Umwandlungsprodukt auftretende *Oxalcitronensäurelacton-trimethylester* wurde durch Kondensation des Oxalessigsäuremethylesters mit Kaliumacetat nach Claisen und Hori (B. **24**, 124 [1891]) und auch mit Triäthylamin nach Michael (A. **363**, 49 [1908]) dargestellt und auf beiden Wegen in farblosen Krystallen vom Schmp. 108° erhalten, während Michael den Schmp. 63° angibt. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, weniger leicht in Äther, schwer löslich in Ligroin und Wasser. Zeigt in alkoholischer Lösung intensiv rote Eisenchloridreaktion. Sein schwer lösliches, farbloses Bariumsalz schmilzt in Übereinstimmung mit Michaels Angaben bei etwa 225° unter Zersetzung.

Titration: 0.1049 g Sbst. brauchen in alkoholischer Lösung zur Neutralisation (Indicator Phenolphthalein) 3.65 ccm $^{n}/_{10}$-Kalilauge (ber. f. $C_{11}H_{12}O_9$ 3.64 ccm).

Bei der Titration nach K. H. Meyers Brommethode wird Brom auch bei 10° nur langsam, aber in berechneter Menge aufgenommen: 0.1018 g Sbst. erfordern 7.1 ccm $^{n}/_{10}$-Bromlösung ($C_{11}H_{12}O_9$ ber. f. Br_2 7.1 ccm).

Erwähnt sei, daß eine Beimischung von Oxalcitronensäurelacton-trimethylester den Schmelzpunkt des Oxalessigsäuremethylesters relativ wenig herabdrückt.

von Hantzsch[1]) nach der Absorptionsmethode gewonnenen im wesentlichen übereinstimmten. Während über diese noch nicht abgeschlossene Untersuchung später berichtet werden soll, sei schon an dieser Stelle erwähnt, daß der Enolgehalt von Gleichgewichtslösungen der Oxalessigsäureester in Eisessig mit über 80 % Enol wesentlich höher liegt als der in Methylalkohol (mit ca. 7 % Enol). Gegenüber der von Hantzsch[2]) gegebenen Deutung der bei den Oxalessigestern bestehenden Abweichungen von der K. H. Meyerschen Regel der Proportionalität der Gleichgewichtskonstanten in verschiedenen Lösungsmitteln als Folge einer »Autoketisierung durch H-Ionen« scheint mir diese Beobachtung auf die Möglichkeit hinzudeuten, daß es sich bei den alkoholischen Gleichgewichtslösungen der Oxalessigester nicht um ein reines Keto-Enol-Gleichgewicht handelt, sondern daß sich der Alkohol, vielleicht unter Bildung von Alkohol-Additionsprodukten, an der Reaktion beteiligt. Für diese Annahme spricht auch, daß Anhaltspunkte für die Existenz derartiger Additionsprodukte bei den Oxalessigestern z. B. mit Aminen[3]) vorliegen, daß aber eine Autoketisierung durch H-Ionen bei anderen stark sauren Enolen, z. B. Acetyldibenzoylmethan[4]), nicht beobachtet ist.

Hr. Dipl.-Ing. Kurt Lehmstedt hat mich bei diesen Versuchen mit Eifer und Geschick unterstützt.

---

[1]) B. 48, 1411 [1915]. [2]) B. 48, 1412 [1915].
[3]) W. Wislicenus, A. 295, 239 [1897].
[4]) K. H. Meyer, B. 45, 2862 [1912].

Buchdruckerei A. W. Schade, Berlin N., Schulzendorferstraße 26.

Mitteilungen.

233. T. Silbermann: Das Gesetz der Periodizität der Elemente und das natürliche periodische System.

(Eingegangen am 16. August 1916.)

In einer demnächst erscheinenden Arbeit unter dem Titel »Der Weltanfang und die Bildung von Energien und Stoffen« habe ich den Nachweis zu führen versucht, daß die Edelgase aus Gemischen homogener Massen bestehen und als Muttersubstanzen aller Elemente aufzufassen sind. Die experimentelle Grundlage für diese Auffassung ist in der Tatsache gegeben, daß die Emanation der radioaktiven Elemente, das Edelgas Niton, sich in Helium und wohl auch andre Edelgase zu spalten vermag.

Wie ich in meiner erwähnten Arbeit genauer begründe, ist das Argon so, wie wir es heute kennen, kein absolut reiner Körper, sondern höchstwahrscheinlich durch ein noch unbekanntes Edelgas verunreinigt. Dies ist in Übereinstimmung auch mit seiner gegenwärtigen Stellung im periodischen System. Ich nehme an, daß das wahre Atomgewicht des Argons etwa 36.4 beträgt, und daß dem verunreinigenden Gase aus Gründen, die später gezeigt werden, ein solches von etwa 153 zukommt.

Das Atomgewicht des Argons muß diesen Wert haben, einmal wegen seiner gleichzeitigen Beziehungen zum Chlor und Kalium (vergl. unten) und zweitens deshalb, weil bei einem solchen Atomgewicht das Atomgewicht des Neons das arithmetische Mittel zwischen den Atomgewichten von Argon und Helium ist, und daß ferner das Atomgewicht des Kryptons dem arithmetischen Mittel der Atomgewichte von Argon und Xenon entspricht. Nur bei einer solchen Annahme stehen dann die Atomgewichte aller Edelgase zu einander im einfachen Verhältnisse, wie es Gemischen homogener Massen entsprechen muß.

Nimmt man das Atomgewicht von Argon etwa 36.4 an, so läßt sich ziemlich genau berechnen:

$$\mathrm{Ne} = \frac{\mathrm{He} + \mathrm{Ar}}{2} \qquad \mathrm{Kr} = \frac{\mathrm{Xe} + \mathrm{Ar}}{2}$$

$$\mathrm{Ar} = 2\,\mathrm{Ne} - \mathrm{He} \qquad \mathrm{Nt} = 2\,\mathrm{Ar} + \mathrm{Ne} + \mathrm{X} \text{ usw.}$$

Da die Atomgewichte der Edelgase in einfachen Verhältnissen zu einander stehen und die Edelgase als die Muttersubstanzen aller Ele-

mente angesprochen worden sind, so folgt hieraus, daß die Eigenschaften aller Elemente von den Beziehungen ihrer Atomgewichte zu den Atomgewichten der Edelgase abhängig sein müssen.

Diese Beziehungen werden augenfällig, wenn man an Stelle der bisherigen Anordnungen des periodischen Systems die Elemente in folgender Weise anordnet.

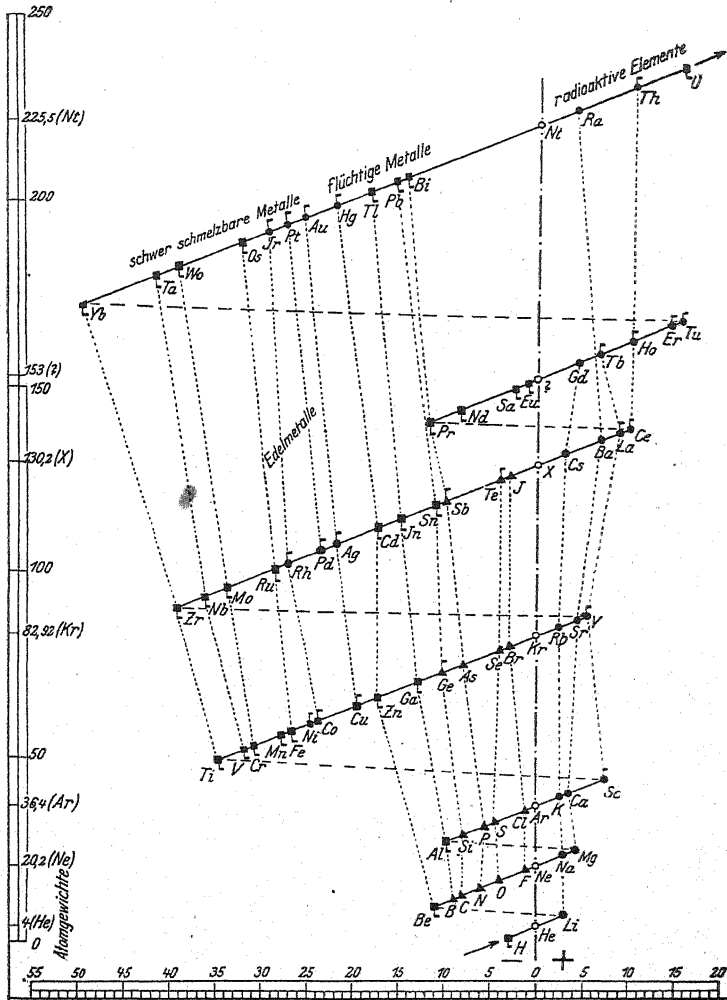
Man wähle ein rechtwinkliges Koordinatensystem und trage vom Nullpunkt aus, sowohl auf der positiven Abszissenachse als auch auf der positiven Ordinatenachse die Atomgewichte sämtlicher Elemente in beliebigen Einheiten nach einander auf. Die Schnittpunkte der Koordinate bestimmen im ersten Quadranten eine gerade Linie, welche, wenn beiderseits dieselbe Einheit gewählt war, unter 45° gegen die Achse geneigt ist, im andern Falle wie in der Zeichnung unter einem beliebigen Winkel verläuft.

Die Schnittpunkte der Koordinaten befinden sich naturgemäß auf dieser Geraden, entsprechend der Zunahme der Atomgewichte angeordnet.

Durch Zerlegung dieser Reihe in Abschnitte, die, vom Wasserstoff beginnend, bis zum nächsten amphoteren Element ausschließlich (Be) von dort bis zum folgenden ausschließlich (Al) usw. gehen, gelangen wir zu Gruppen, in denen jeweils ein Edelgas enthalten ist. Verschiebt man nun diese Abschnitte parallel der Abszissenachse so weit, daß die Edelgase in die Ordinatenachse fallen, so erhält man die beigegebene Darstellung des periodischen Systems. Die Atomgewichte werden in dieser Tafel einmal ausgedrückt durch die Länge der Ordinate, zweitens aber ergeben sie sich aus den Atomgewichten der Edelgase auf der positiven Seite durch Addition, auf der negativen Seite durch Subtraktion der Abszissen.

Diese neue Anordnung läßt erkennen, daß die Eigenschaften der Elemente weniger von ihrem eigenen Atomgewicht als von ihrer relativen Stellung zu den Atomgewichten der Edelgase abhängig sind.

Es folgt hieraus das Gesetz:

Die Elemente bilden so viele Perioden, als es Edelgase gibt. Innerhalb jeder Periode zeigen die den Edelgasen unmittelbar benachbarten Elemente in positiver Richtung (rechts) die stärkst alkalischen, in negativer Richtung (links) die stärkst sauren Eigenschaften. Nach dem Ende zu nehmen die Eigenschaften in beiden Richtungen ab. Durch Verbindung der entsprechenden Elemente der verschiedenen Perioden erhält man die Familien der Elemente. Die Eigenschaften der Elemente in den Familien sind um so ähnlicher, je näher diese Verbindungslinie einer Geraden entspricht, die der Edelgaslinie parallel läuft (Li, Na, K, Rb, Cs, Gd).

○ Edelgase.

● Elektronegative Elemente mit stark und stärker alkalischen Oxyden.

● » » » schwach alkalischen Oxyden.

▲ Elektropositive » » sauren Eigenschaften.

▲ » » » schwach metallischem Charakter.

■ Amphotere Elemente.

■ » » mit sehr schwach sauren Oxyden.

—·○·— Richtlinie der Abszissen.

-------- Familienzugehörigkeit der Elemente.

●—▲—○—● Schnittlinie der Koordinaten, entspricht der Zunahme der Atomgewichte.

Die Existenz des oben erwähnten unbekannten Edelgases vom Atomgewicht 153 läßt sich mit Bestimmtheit voraussagen, weil die Gruppe der Edelerden die einzige Gruppe ist, in der kein Edelgas enthalten ist, und weil diese Gruppe sich nicht auf die andern Gruppen verteilen läßt, insofern sie Elemente enthält, die den Alkalien, wie das Gadolinium, und andre, wie das Praseodym, die dem Wismut ähneln.

Das Atomgewicht dieses Gases folgt einerseits aus seinen Beziehungen zu den Edelerden, ferner weil sein Atomgewicht in einem einfachen Verhältnis zu den Atomgewichten der andren Edelgase steht $\left(\text{es ist gleich mit } \frac{\text{Nt} + \text{Kr}}{2}\right)$.

Die beigegebene Tafel zeigt nun ferner, daß sämtliche Edelmetalle, schwer schmelzbare Metalle, flüchtige Metalle, Edelerden, radioaktive Metalle usw. neben einander im System sich befinden.

In der anfangs erwähnten Arbeit, als deren Folge dieses periodische System der Elemente entstanden ist, habe ich gezeigt, daß die Substanzen auf Grund der einer Umkehrung der Radioaktivität entsprechenden Erscheinungen in den Hittorf-Röhren als durch Abkühlung aus Energien entstanden aufzufassen sind.

Es ist mir dort gelungen, ohne Benutzung irgend welcher Hypothesen die Eigenschaften der verschiedenen Elemente sowie auch alle Naturerscheinungen lediglich auf Grund experimentell bewiesener, unbestrittener Tatsachen zu erklären.

Halle a. S., den 14. August 1916.

---

234. W. Borsche, L. Stackmann und J. Makaroff-Semljanski: Über Mononitro-halogenbenzole mit beweglichem Halogen[1]).

[Aus dem Allgem. Chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 11. August 1916.)

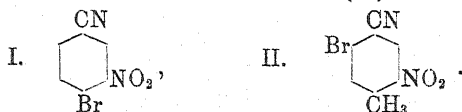
Es ist eine vielfach untersuchte und allgemein bekannte Erscheinung, daß sich aromatisch gebundenes Halogen von aliphatisch gebundenem durch seine geringe Beweglichkeit unterscheidet, daß aber diese durch Einführung einer Nitrogruppe in *ortho-* oder *para-*Stellung erhöht und durch zwei *o, o'*- oder *o, p*-ständige so weit gesteigert wird, daß sie die von aliphatisch gebundenem Halogen erreicht, wenn nicht übertrifft. Das typische Beispiel dafür ist *o, p*-Dinitro-chlorbenzol,

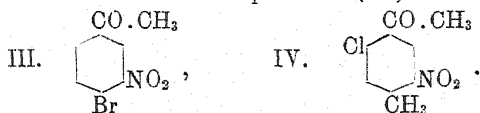
---

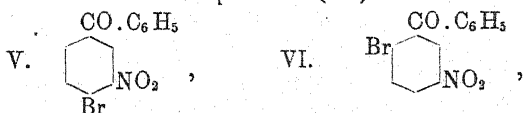
[1]) Vergl. auch L. Stackmann, »Über Mononitro-halogenbenzole mit beweglichem Halogen«, Dissertat., Göttingen 1913. Die Promotionsarbeit von J. Makaroff-Semljanski, deren Thema dem gleichen Arbeitsgebiet entnommen war, ist infolge des Krieges leider unvollendet geblieben.

das ähnlich häufig und unter ähnlichen Bedingungen wie gewisse Halogenalkyle zum Ersatz von H an O, S, N oder C verwandt worden ist[1]). Schöpff hat dann gezeigt, daß auch andere ungesättigte Gruppen, $.CN$, $.CO_2H$, $.CO.C_6H_5$ usw., in demselben Sinne wie die Nitrogruppe wirken[2]). Er konnte mit ihrer Hilfe sowohl aus *o*- wie aus *p*-Nitro-halogenbenzolen *o*, *p*-Disubstitutionsprodukte gewinnen, die sich mit Ammoniak und primären Aminen fast ebenso leicht wie 2.4-Dinitro-halogenbenzole umsetzten. Seine gelegentlich geäußerte Absicht, diese Versuche nach verschiedenen Richtungen noch weiter auszudehnen, ist aber, soweit wir ermitteln konnten, nicht zur Ausführung gekommen, und so sahen wir uns, als wir zur Ergänzung früherer Veröffentlichungen des einen von uns Aufschluß darüber wünschten, ob die Beweglichkeit des Halogens in den Schöpffschen Mononitro-halogenbenzolen auch für die Darstellung aromatisch substituierter Malon- und Acetessigester ausreichte, genötigt, uns diesen durch eigene Versuche zu verschaffen. Wir haben dazu vorläufig folgende drei Verbindungspaare herangezogen:

1. 3-Nitro-4-brom-benzonitril (I.) und 4-Methyl-3-nitro-6-brom-benzonitril (II.):

I. CN, NO_2, Br; II. CN, Br, NO_2, CH_3.

2. 3-Nitro-4-brom-acetophenon (III.) und 4-Methyl-3-nitro-6-chlor-acetophenon (IV.):

III. $CO.CH_3$, NO_2, Br; IV. $CO.CH_3$, Cl, NO_2, CH_3.

3. 3-Nitro-4-brom-benzophenon (V.) und 3-Nitro-6-brom-benzophenon (VI.):

V. $CO.C_6H_5$, NO_2, Br; VI. $CO.C_6H_5$, Br, NO_2,

und gefunden, daß

unter den weiter unten näher angegebenen äußeren Bedingungen (Erwärmen der Komponenten in trocknem Äther)

---

[1]) Eine Zusammenstellung der einschlägigen Litteratur findet sich bei H. Bahr, »Über 1.3-Dinitro-4.6-dichlorbenzol« (Dissertat., Göttingen 1912), S. 70 ff.

[2]) B. 22, 3281 [1889] und später.

von ihnen nur die Verbindungen I.—V. mit Natrium-malonester, I. und III. auch mit Natrium-acetessigester reagieren;

in Übereinstimmung mit sonstigen Erfahrungen auf diesem Gebiet von den beiden Gliedern jedes Paares das in *ortho*-Stellung zum Halogen nitrierte sehr viel glatter reagiert als das *p*-Nitroderivat;

von den drei Radikalen .CN, .CO.CH_3 und .CO.C_6H_5 Cyan *ortho*- oder *para*-ständiges Halogen am gleichen Benzolkern kräftiger aktiviert als Acetyl, beide aber der Benzoylgruppe in ihrer aktivierenden Wirkung ganz erheblich überlegen sind.

Im experimentellen Abschnitt unserer Mitteilung werden wir, außer auf die eben erwähnten, auch noch auf einige weitere, mit ihnen nur lose zusammenhängende Versuchsreihen einzugehen haben, zu denen wir uns durch die unerwartet große Reaktionsfähigkeit der besonders bequem zugänglichen Verbindungen I. und III. verlocken ließen. Wir hätten sie gern noch gründlicher durchgearbeitet, wurden aber durch den Kriegsausbruch daran verhindert und wollen nun ihre Veröffentlichung nicht weiter hinausschieben. Ist doch auch heute noch nicht zu übersehen, ob und wann wir sie unseren Wünschen entsprechend werden abrunden können.

Experimentelles.

I. *o*-Nitro-brombenzol und Natrium-malonester.

Um zunächst noch einmal sicher nachzuweisen, daß eine Nitrogruppe allein auch in *ortho*-Stellung zum Halogen nicht genügt, um es reaktionsfähig gegen Natrium-malonester oder Natrium-acetessigester zu machen, wurden 10 g *o*-Nitro-brombenzol mit 15.4 g Natrium-malonsäure-dimethylester in 150 ccm Äther 48 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, erkalten gelassen und mit sehr verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt. Die wäßrige Flüssigkeit färbte sich dabei hellrot, schied aber beim Ansäuern keine nachweisbaren Mengen eines Umsetzungsproduktes ab. Dementsprechend wurde das angewandte *o*-Nitrobrombenzol aus der ätherischen Schicht quantitativ zurückgewonnen.

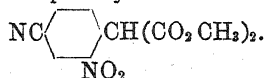
II. Versuche mit 3-Nitro-4-brom-benzonitril (I.).

3-Nitro-4-brom-benzonitril[1]) wird in einer Ausbeute von 85—90% der Theorie erhalten, wenn man 4-Brom-benzonitril (91 g) langsam in eisgekühlte Salpetersäure vom spez. Gew. 1.52 (455 ccm)

[1]) Siehe darüber auch Schöpff, B. 23, 3439 [1890].

einträgt. Nach halbtägigem Stehen rührt man in 2500 ccm Eiswasser ein und reinigt den Niederschlag durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol.

1. 4-Cyan-2-nitro-phenylmalonsäure-dimethylester,

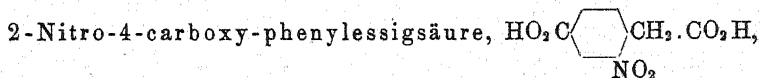
$$NC\langle\;\rangle CH(CO_2CH_3)_2.$$
$$NO_2$$

26.4 g Malonsäure-dimethylester werden in etwa 250 ccm trocknem Äther mit 4.6 g Natriumdraht umgesetzt und dann mit einer Aufschlämmung von 22.7 g Nitro-brom-benzonitril in 250 ccm Äther vermischt. Dabei tritt eine lebhafte Orangefärbung auf, die den sofortigen Beginn der Reaktion anzeigt und sich schnell vertieft. Nach neunstündigem Erwärmen auf dem Wasserbad sind etwa 75 % der Ausgangsmaterialien verbraucht. Der entstandene 4-Cyan-2-nitrophenylmalonsäure-dimethylester wird aus dem Gemisch durch Ausschütteln zunächst mit Wasser, dann mit einprozentiger Natronlauge isoliert. Er scheidet sich aus den vereinigten Auszügen auf Zusatz verdünnter Salpetersäure in Krystallflocken ab und bildet nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol weiße Blättchen vom Schmp. 129.5°.

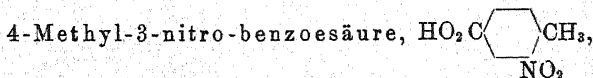
0.1604 g Sbst.: 0.3044 g CO_2, 0.0551 g H_2O. — 0.1431 g Sbst.: 12.8 ccm N (24°, 749 mm).

$C_{12}H_{10}O_6N_2$. Ber. C 51.77, H 3.62, N 10.08.
Gef. » 51.76, » 3.84, » 9.83.

Der Rest des Nitro-brom-benzonitrils bleibt im Äther und kann nach seinem Verdampfen ohne weiteres für einen neuen Ansatz verwandt werden.

Kocht man 5 g Cyan-nitro-phenylmalonsäure-dimethylester einen Tag lang mit 15 ccm Eisessig, 2.5 ccm Wasser und 2.5 ccm konzentrierter Schwefelsäure, so werden nicht nur Cyan und die Carboxymethyle verseift, es wird auch CO_2 abgespalten, und aus der erkalteten Flüssigkeit krystallisiert auf Wasserzusatz

2-Nitro-4-carboxy-phenylessigsäure, $HO_2C\langle\;\rangle CH_2.CO_2H$,
NO_2

in bräunlichen Blättchen aus. Sie können durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Eisessig ganz farblos erhalten werden und schmelzen dann bei 222°; dabei wird auch das zweite Carboxyl des Malonsäurerestes abgespalten, und es entsteht die bereits bekannte

4-Methyl-3-nitro-benzoesäure, $HO_2C\langle\;\rangle CH_3$,
NO_2

(aus heißem Wasser gelbliche Nadeln, die nach einmaliger Sublimation bei 189° schmelzen).

Analyse der Nitro-carboxy-phenylessigsäure: 0.2311 g Sbst.: 0.4062 g CO_2, 0.0657 g H_2O.

$C_9H_7O_6N$. Ber. C 47.99, H 3.14.
Gef. » 47.94, » 3.18.

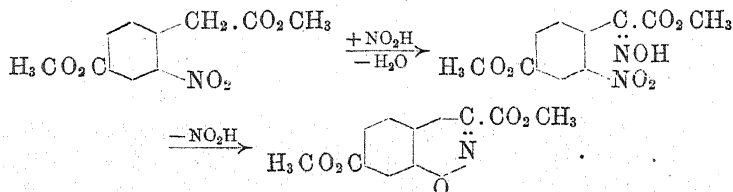
2-Nitro-4-carboxy-phenylessigsäure-dimethylester, aus der Säure durch mehrstündiges Erwärmen mit methylalkoholischer Schwefelsäure gewonnen, setzt sich aus seiner Lösung in Methylalkohol in weißen Blättchen vom Schmp. 76.5° ab.

0.2153 g Sbst.: 0.4114 g CO_2, 0.0902 g H_2O.

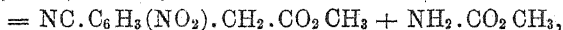
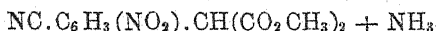
$C_{11}H_{11}O_6N$. Ber. C 52.15, H 4.38.
Gef. » 52.11, » 4.69.

Durch Isoamylnitrit und Natriumäthylat sollte daraus entsprechend früheren Beobachtungen am 2.4-Dinitro-phenylessigester[1]) 2-Nitro-4-carboxymethyl-phenylglyoximsäure-methylester und daraus weiter Benzisoxazol-2.5-dicarbonsäure-dimethylester entstehen:

$$H_3CO_2C.C_6H_3(NO_2).CH_2.CO_2CH_3 \xrightarrow[-H_2O]{+NO_2H} H_3CO_2C.C_6H_3(NO_2).C(:NOH).CO_2CH_3$$

$$\xrightarrow{-NO_2H} H_3CO_2C.C_6H_3\langle{}^{C(CO_2CH_3):N}_{O}\rangle .$$

Nach einigen Vorversuchen in dieser Richtung scheint aber die Reaktion hier ebenso wie beim *o*-Nitro-phenylessigester[2]) in der ersten Phase, beim Glyoximsäureester, innezuhalten.

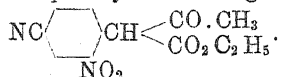
4-Cyan-2-nitro-phenylacetessigester wird in ätherischer Lösung durch Ammoniak glatt in 4-Cyan-2-nitro-phenylessigester und Acetamid zerlegt (siehe weiter unten). Wir haben auf dieselbe Weise auch das Malonesterderivat zu spalten versucht:

$$NC.C_6H_3(NO_2).CH(CO_2CH_3)_2 + NH_3$$
$$= NC.C_6H_3(NO_2).CH_2.CO_2CH_3 + NH_2.CO_2CH_3,$$

ein Verfahren, das bei der bequemeren Zugänglichkeit des letzteren auch die Darstellung von Cyan-nitro-phenylessigster sehr erleichtern würde, — aber ohne Erfolg. Beim Einleiten von gasförmigem Ammoniak in die ätherische Lösung des Esters fallen zwar alsbald tief rot gefärbte Krystalle aus, die aber nichts anderes sind als das Ammoniumsalz des Ausgangsmaterials und sich beim Liegen an der Luft

[1]) Borsche, B. **42**, 1312 [1909]; A. **390**, 1 [1912].
[2]) Borsche, B. **42**, 3599 [1909].

unter Ammoniakabgabe und Entfärbung schnell wieder in dieses zurückverwandeln[1]).

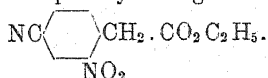
2. 4-Cyan-2-nitro-phenylacetessigsäure-äthylester,

$$NC\langle_\rangle CH<^{CO.CH_3}_{CO_2C_2H_5}.$$
$$NO_2$$

Natrium-acetessigester reagiert mit 3-Nitro-4-brom-benzonitril ebenso wie mit 2.4-Dinitro-halogenbenzolen erheblich langsamer als Natrium-malonester. Unter denselben äußeren Bedingungen waren hier nach 12-stündigem Erwärmen nur 35 %, nach 54 Stdn. erst 60 % der Komponenten umgesetzt. Aus dem dunkelroten, wäßrigen Auszug des Reaktionsgemisches fällte verdünnte Salpetersäure den neuen Ester als schweres, gelbes Öl, das nach einiger Zeit erstarrte und durch Krystallisation aus Alkohol weiter gereinigt wurde. Er schied sich daraus in derben gelben Nadeln vom Schmp. 85° ab.

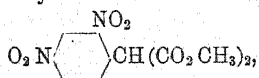
0.1734 g Sbst.: 0.3589 g CO_2, 0.0714 g H_2O. — 0.1604 g Sbst.: 14.2 ccm N (22°, 764 mm).

$C_{13}H_{12}O_5N_2$. Ber. C 56.50, H 4.38, N 10.15.
Gef. » 56.45, » 4.61, » 10.08.

4-Cyan-2-nitro-phenylessigsäure-äthylester,

$$NC\langle_\rangle CH_2.CO_2C_2H_5.$$
$$NO_2$$

4 g Cyan-nitro-phenylacetessigester wurden in 100 ccm Äther gelöst und einige Stunden gasförmiges Ammoniak langsam hindurchgeleitet. Dabei färbte sich die anfänglich dunkelgelbe Lösung allmählich rot und schied feine Nadeln von Acetamid (nach dem Umkrystallisieren aus Äther Schmp. 82°, Sdp. 222°) ab. Das Filtrat davon wurde bei gewöhnlicher Temperatur eingedunstet; es hinterließ die andere

[1]) Das Gleiche beobachteten wir auch an dem bisher noch nicht dargestellten 2.4-Dinitro-phenylmalonsäure-dimethylester,

$$NO_2$$
$$O_2N\langle_\rangle CH(CO_2CH_3)_2,$$

der in silberglänzenden Blättchen vom Schmp. 95° krystallisiert.

0.1778 g Sbst.: 0.2895 g CO_2, 0.0573 g H_2O.

$C_{11}H_{10}O_8N_2$. Ber. C 44.27, H 3.41.
Gef. » 44.41, » 3.61.

Er ist ferner beständig gegen kurzes Kochen mit Anilin und gegen Phenylhydrazin in ätherischer Lösung, während 2.4-Dinitrophenylacetessigester in beiden Fällen glatt »Säurespaltung« erleidet (Borsche, B. 42, 604 [1909]).

Hälfte des Moleküls als festen Rückstand, der aus Alkohol in glänzenden, gelblichen Nadeln krystallisierte und in dieser Form bei 96° schmolz.

0.1918 g Sbst.: 0.3966 g CO_2, 0.0785 g H_2O.

$C_{11}H_{10}O_4N_2$. Ber. C 56.39, H 4.30.
Gef. » 56.39, » 4.58.

2-Nitro-4-carboxy-phenylaceton, $HO_2C\langle\ \rangle CH_2.CO.CH_3$ (mit NO_2 am Ring).

Löst man nach der Vorschrift, die der eine von uns früher zur Darstellung von 2.4-Dinitro-phenylaceton aus 2.4-Dinitro-phenylacetessigester gegeben hat, 4 g Cyan-nitro-phenylacetessigester in 24 ccm konzentrierter Schwefelsäure und tropft dazu unter Umrühren 8 ccm Wasser, so wird der Acetessigesterrest, wie erwartet, durch Verseifung und CO_2-Abspaltung in $.CH_2.CO.CH_3$ verwandelt. Zugleich beginnt aber auch die Verseifung der Cyangruppe, so daß bei weiterem Verdünnen mit Wasser keine einheitliche Substanz, sondern ein schwierig zu trennendes Gemisch verschiedener Verbindungen ausgefällt wird. Zu einem einheitlichen Produkt kamen wir erst, als wir nach Borsche und Rantscheff[1]) 2 g Ausgangsmaterial einige Stunden mit 6 ccm Eisessig, 1 ccm Wasser und 1 ccm konzentrierter Schwefelsäure am Rückflußkühler kochten. So lieferte es glatt 4-Carboxy-2-nitro-phenylaceton (4-Acetonyl-3-nitro-benzoesäure), das aus heißem Alkohol in vollkommen gleichartigen, langen Nadeln anschoß, scharf bei 151.5° schmolz und sich durch methylalkoholische Schwefelsäure unschwer in seinen ebenfalls vollkommen einheitlichen Methylester, farblose Blättchen vom Schmp. 88.5°, überführen ließ.

Analyse der Säure: 0.1259 g Sbst.: 0.2498 g CO_2, 0.0484 g H_2O.

$C_{10}H_9O_5N$. Ber. C 53.77, H 4.07.
Gef. » 54.11, » 4.30.

Analyse des Methylesters: 0.2669 g Sbst.: 0.5456 g CO_2, 0.1142 g H_2O.

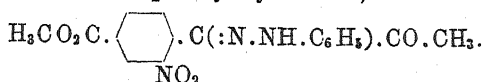
$C_{11}H_{11}O_5N$. Ber. C 55.66, H 4.68.
Gef. » 55.84, » 4.79.

4-Carboxymethyl-2-nitrophenylaceton vereinigt sich mit Phenylhydrazin zu einem bei 116° schmelzenden Phenylhydrazon (aus Methylalkohol orangefarbene Krystalle) und mit Diazobenzol zu

---

[1]) A. 379, 181 [1911].

α-4-Carboxymethyl-2-nitrophenyl-α, β-propandion-α-phenylhydrazon,

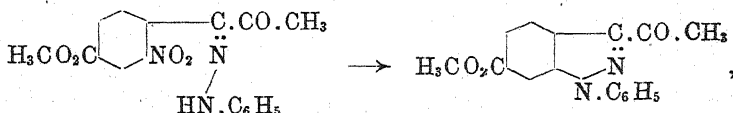
$H_3CO_2C.C_6H_3(NO_2).C(:N.NH.C_6H_5).CO.CH_3$.

4 g Keton in 200 ccm Methylalkohol wurden bei 0° mit einer aus 2.5 g Anilin bereiteten Phenyldiazoniumchloridlösung in 20 ccm Wasser und mit 13 g Natriumacetat in 30 ccm Wasser vermischt und einen Tag lang im Eisschrank sich selbst überlassen. Dabei schied sich das Kuppelungsprodukt allmählich in orangefarbenen Nädelchen ab, die sich nach einmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 185° zersetzten.

0.1636 g Sbst.: 0.3577 g CO_2, 0.0701 g H_2O.

$C_{17}H_{15}O_5N_3$. Ber. C 59.78, H 4.80.

Gef. » 59.63, » 4.73.

Ob es sich wie das α-Phenylhydrazon des 2.4-Dinitrophenyl-α, β-propandions[1]) durch Salpetrigsäure-Abspaltung in ein Isindazol überführen läßt:

$H_3CO_2C.C_6H_3(NO_2).C(CO.CH_3):N.NH.C_6H_5 \longrightarrow H_3CO_2C.C_6H_3<\overset{C(CO.CH_3)}{\underset{N.C_6H_5}{}}>N$,

haben wir nicht mehr ermitteln können.

3. 4-Cyan-2-nitro-diphenylamin, $NC.C_6H_3(NO_2)-NH-C_6H_5$.

Diese schon von Schöpff[2]) beschriebene schöne Verbindung bildet sich außerordentlich glatt, wenn man 22.7 g 3-Nitro-4-brom-benzonitril in 90 ccm Alkohol mit 10 g Anilin und 15 g krystallisiertem Natriumacetat zwei Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Sie krystallisiert aus heißem Alkohol in feurigroten, flachen Nadeln, die leicht eine Länge von 4—5 cm erreichen, und schmilzt bei 126°.

0.1790 g Sbst.: 28.3 ccm N (25°, 755 mm).

$C_{13}H_9O_2N_3$. Ber. N 17.57. Gef. N 17.54.

4-Cyan-2-amino-diphenylamin, $NC.C_6H_3(NH_2).NH.C_6H_5$.

Um die Verseifung der Cyangruppe und andre Nebenreaktionen (Chlorierung, siehe weiter unten!) nach Möglichkeit zu vermeiden, haben wir die Umwandlung der Nitro- in die Aminoverbindung zu-

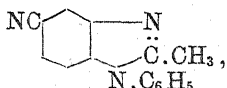
[1]) B. 42, 609 [1909]. [2]) B. 23, 3439 [1890].

nächst in alkoholischer Lösung durch Schwefelammonium bewirkt. Später fanden wir, daß auch die Reduktion mit Zinn und Salzsäure einwandfreie Ergebnisse liefert. Wenn man ein Gemisch von 12 g Cyan-nitro-diphenylamin, 18 g Zinngranalien und 25 ccm Alkohol mit etwa 40 ccm rauchender Salzsäure vorsichtig erwärmt, beginnt nach einigen Minuten eine stürmische Reaktion. Nach ihrem Ablaufe wird von unangegriffenem Zinn abgegossen und mit viel Wasser verdünnt. Dabei scheidet sich bereits die Hauptmenge der Base als grünliches, bald erstarrendes Öl ab. Der Rest wird nach dem Alkalischmachen mit Äther aufgenommen und alles zusammen durch Krystallisation aus Benzol oder Vakuumdestillation gereinigt. Die Verbindung schmilzt danach bei 154°.

0.2678 g Sbst.: 0.7320 g CO_2, 0.1327 g H_2O.

$C_{13}H_{11}N_3$. Ber. C 74.60, H 5.30.
Gef. » 74.55, » 5.54.

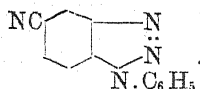
Beim Kochen mit der gleichen Gewichtsmenge Natriumacetat und der fünffachen Essigsäureanhydrid entsteht aus Cyan-amino-diphenylamin glatt:

2-Methyl-1-phenyl-5-cyan-benzimidazol, $NC.C_6H_3<^{N}_{N.C_6H_5}>C.CH_3$,

das aus verdünntem Alkohol in farblosen, bei 179° schmelzenden Nadeln krystallisiert.

0.2054 g Sbst.: 0.5811 g CO_2, 0.0945 g H_2O.

$C_{15}H_{11}N_3$. Ber. C 77.21, H 4.76.
Gef. » 77.15, » 5.14.

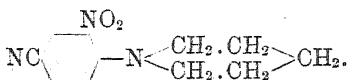
Mit salpetriger Säure gibt es:

1-Phenyl-5-cyan-aziminobenzol, $NC.C_6H_3<^{N}_{N.C_6H_5}>N$.

Um eine etwas größere Menge davon zu gewinnen, wurden 10.5 g Base in 250 ccm $^n/_2$-Salzsäure + 200 ccm Alkohol gelöst und bei 0° mit 3.5 g Nitrit in 15 ccm Wasser versetzt. Dabei fiel die Aziminoverbindung als graues Krystallpulver aus, das durch Umkrystallisieren aus Alkohol oder Destillation unter vermindertem Druck weiter gereinigt werden kann. Im ersteren Fall erhielten wir farblose Nadeln, die sich beim Liegen an der Luft rasch röteten, im letzteren eine vollkommen luftbeständige Krystallmasse. Beide Präparate schmolzen bei 186°.

0.2266 g Sbst. (umkrystallisiert): 50.4 ccm N (19°, 751 mm). — 0.2532 g Sbst. (destilliert): 57 ccm N (21°, 750 mm).

$C_{13}H_8N_4$. Ber. N 25.46. Gef. N 25.28, 25.34.

Verschiedene Versuche, den neuen Aziminokörper durch Stickstoffabspaltung in das Nitril der Carbazol-3-carbonsäure[1]) zu verwandeln, blieben erfolglos. Er wurde entweder unverändert zurückgewonnen oder völlig zerstört.

4. 3-Nitro-4-piperidino-benzonitril, $NC\langle\,\rangle(NO_2)-N<{CH_2.CH_2 \atop CH_2.CH_2}>CH_2$.

45 g Nitro-brom-benzonitril werden in 200 ccm Alkohol einige Stunden mit 17 g Piperidin und 27 g krystallisiertem Natriumacetat erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich die Hauptmenge des Reaktionsproduktes, etwa 40 g, in leuchtend orangefarbenen, derben Nadeln aus; sie schmelzen nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 110—111°.

0.2499 g Sbst.: 0.5703 g CO_2, 0.1335 g H_2O.

$C_{12}H_{13}O_2N_3$. Ber. C 62.33, H 5.67.

Gef. » 62.23, » 5.97.

Die Verseifung des Nitrils gelingt sehr glatt, wenn man 4.6 g davon einen Tag lang mit 15 ccm Eisessig, 3 ccm Wasser und 3 ccm konzentrierter Schwefelsäure kocht. Gießt man die dunkelrote Lösung in Wasser, so scheidet sich die rohe

3-Nitro-4-piperidino-benzoesäure, $C_{12}H_{14}O_4N_2$,

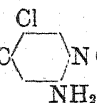
in gelben Krystallflocken ab. Sie wurde durch Lösen in Ammoniakwasser, Wiederausfällen und Krystallisation aus Alkohol gereinigt und so in gelben Nädelchen erhalten, die bei 202—203° unter Zersetzung schmolzen.

0.2470 g Sbst.: 0.5214 g CO_2, 0.1253 g H_2O.

$C_{12}H_{14}O_4N_2$. Ber. C 57.56, H 5.64.

Gef. » 57.57, » 5.67.

Wenn man Nitro-piperidino-benzonitril in der vorhin beschriebenen Weise mit Zinn und Salzsäure reduziert, bekommt man an Stelle der erwarteten Aminoverbindung $C_{12}H_{15}N_3$ eine chlorhaltige Base $C_{12}H_{14}N_3Cl$, in der, nach andern ähnlichen Beobachtungen[2]) zu schließen, vermutlich

3-Amino-4-piperidino-6-chlor-benzonitril, $NC\langle\,\rangle(Cl)(NH_2)NC_5H_{10}$,

vorliegt. Sie ist leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln und krystallisiert aus verdünntem Methylalkohol in weißen Nadeln vom Schmp. 78—79°.

---

[1]) Borsche und Feise, B. 40, 378 [1907].

[2]) Siehe z. B. Pinnow, J. pr. [2] 63, 352 [1901]; Blanksma, C. 1907, I, 463.

0.1545 g Sbst.: 0.3456 g CO_2, 0.0886 g H_2O. — 0.2069 g Sbst.: 0.4643 g CO_2, 0.1147 g H_2O. — 0.1410 g Sbst.: 22 ccm N (17°, 751 mm). — 0.1978 g Sbst.: 0.1183 g AgCl.

$C_{12}H_{14}N_3Cl$. Ber. C 61.12, H 5.99, N 17.84, Cl 15.05.
Gef. » 60.97, 61.20, » 6.40, 6.20, » 17.90, » 14.80.

Dagegen entsteht chlorfreies

3-Amino-4-piperidino-benzonitril, $C_{12}H_{15}N_3$,

wenn man 11.5 g der Nitroverbindung unter Wasserkühlung einige Stunden mit einer Lösung von 35 g Zinnchlorür in 30 ccm rauchender Salzsäure sich selbst überläßt. Dann läßt man langsam in 150 g eisgekühlte 30-prozentige Natronlauge tropfen, saugt nach dem Absitzen über Glaswolle ab, löst in Äther und destilliert nach dem Trocknen unter vermindertem Druck. Unter 16 mm geht die Base bei 203—204° als farbloses Öl über, das alsbald krystallin erstarrt und sich erst bei 68—69° wieder verflüssigt.

0.1457 g Sbst.: 0.3814 g CO_2, 0.1002 g H_2O.

$C_{12}H_{15}N_3$. Ber. C 71.59, H 7.52.
Gef. » 71.39, » 7.69.

5. 3-Nitro-4-amino-benzonitril, $NC\langle\ \rangle NH_2$ (NO_2).

Ebenso leicht wie mit primären und sekundären Aminen läßt sich 3-Nitro-4-brom-benzonitril auch mit Ammoniak selbst in Reaktion bringen. Erhitzt man z. B. 5 g davon mit 25 ccm gesättigtem alkoholischem Ammoniak im Bombenrohr einige Stunden auf 100°, so findet man den Rohrinhalt nach dem Erkalten zu einem Brei von 3-Nitro-4-amino-benzonitril erstarrt. Es löst sich leicht in heißem Wasser und Alkohol, schwerer in Aceton oder Benzol und krystallisiert in gelben Nadeln vom Schmp. 159—160°.

0.1627 g Sbst.: 0.3017 g CO_2, 0.0481 g H_2O.

$C_7H_5O_2N_3$. Ber. C 50.57, H 3.09.
Gef. » 50.57, » 3.31.

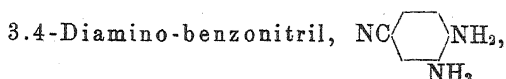
Durch siedende Eisessig-Schwefelsäure läßt es sich ohne Schwierigkeit zu der bereits bekannten 3-Nitro-4-amino-benzoesäure verseifen, die wir in Form ihres bisher noch nicht beschriebenen Methylesters (aus Aceton + Wasser gelbe Kryställchen vom Schmp. 199.5—200°) zur Analyse brachten.

0.1522 g Sbst.: 0.2720 g CO_2, 0.0598 g H_2O.

$C_8H_8O_4N_2$. Ber. C 48.96, H 4.11.
Gef. » 48.74, » 4.39.

Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure lieferte es wie die Piperidinverbindung in der Hauptsache eine gechlorte Base (3.4-Di-

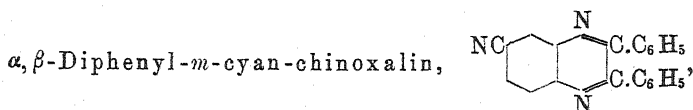
amino-6-chlor-benzonitril), das wir aber nicht näher untersucht haben, mit Zinnchlorür unter den vorhin angegebenen Bedingungen,

3.4-Diamino-benzonitril, $NC\langle\ \rangle NH_2$, NH_2

das am einfachsten durch Vakuumdestillation gereinigt wird und danach bei 145—146° schmilzt.

0.0964 g Sbst.: 27 ccm N (18°, 725 mm).

$C_7H_7N_3$. Ber. N 31.57. Gef. N. 31.34.

Es vereinigt sich in siedender alkoholischer Lösung mit Benzil zu

α,β-Diphenyl-*m*-cyan-chinoxalin, NC, N, $C.C_6H_5$, $C.C_6H_5$, N,

das schwer von Alkohol, leicht von Chloroform aufgenommen wird und sich aus einer Mischung beider in gelblichen, bei 179—180° schmelzenden Krystallen abscheidet.

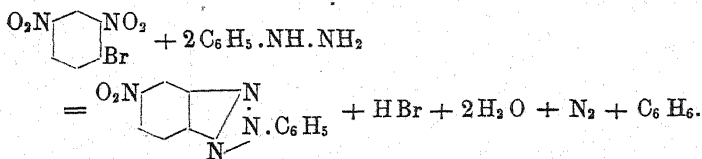
0.1780 g Sbst.: 0.5372 g CO_2, 0.0746 g H_2O.

$C_{21}H_{13}N_3$. Ber. C 82.06, H 4.30.

Gef. » 82.30, » 4.69.

Nicht uninteressant erscheint uns schließlich, daß 3-Nitro-4-brom-benzonitril sowohl mit Phenylhydrazin wie mit Kaliumxanthogenat abweichend von der entsprechenden Dinitroverbindung reagiert. 2.4-Dinitrobrombenzol setzt sich mit überschüssigem Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung bekanntlich recht glatt zu *N*-Phenyl-*m*-nitro-pseudoazimino-benzol um:

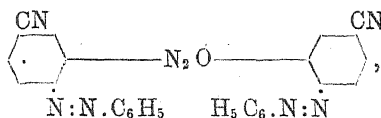
$$O_2N\langle\ \rangle^{NO_2}_{Br} + 2\,C_6H_5.NH.NH_2$$

$$= O_2N\langle\ \rangle\langle^{N}_{N}\rangle N.C_6H_5 + HBr + 2\,H_2O + N_2 + C_6H_6.$$

In unserem Fall sollte also unter denselben Bedingungen *N*-Phenyl-*m*-cyan-pseudoazimino-benzol, $C_{13}H_8N_4$, gebildet werden. Das ist aber nicht der Fall. Wenn man 23 g Nitro-brom-benzonitril in 230 ccm Alkohol löst und mit 22 g Phenylhydrazin und 14 g krystallisiertem Natriumacetat einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, bekommt man eine klare, rote Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einem Brei feiner, gelblicher Nädelchen erstarrt. Sie lassen sich gut aus Alkohol oder verdünnter Essigsäure umkrystallisieren, werden dadurch vollkommen entfärbt und schmelzen dann bei 168—169°. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{26}H_{16}ON_8$:

0.1990 g Sbst.: 0.5016 g CO_2, 0.0680 g H_2O. — 0.1556 g Sbst.: 0.3920 g CO_2, 0.0518 g H_2O. — 0.1966 g Sbst.: 42.6 ccm N (18°, 740 mm).

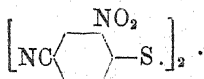
$C_{26}H_{16}ON_8$. Ber. C 68.35, H 3.53, N 24.61.
Gef. » 68.74, 68.71, » 3.82, 3.87, » 24.75.

Es läge nahe, die Substanz als Disazoderivat des 3.3'-Dicyan-azoxybenzols,

$$\begin{array}{ccc} CN & & CN \\ \langle\,\cdot\,\rangle & \text{———} N_2O \text{———} & \langle\;\;\rangle, \\ N:N.C_6H_5 & & H_5C_6.N:N \end{array}$$

aufzufassen, wenn dem nicht ihre Farblosigkeit widerspräche. Für eine andere, wahrscheinlichere Formulierung fehlen uns aber vorläufig noch die experimentellen Unterlagen.

Mit heißer, alkoholischer Kaliumxanthogenatlösung liefert 2.4-Dinitrohalogenbenzol nach früheren Versuchen des einen von uns[1]) unter lebhafter Reaktion fast quantitiv 2.4.2'.4'-Tetranitro-diphenylsulfid, $C_{12}H_6O_8N_4S$. Auch Nitro-brom-benzonitril wirkt heftig darauf ein, merkwürdigerweise bildet sich aber statt des erwarteten Monosulfids $C_{14}H_6O_4N_4S$

4.4'-Dicyan-2.2'-dinitro-diphenyldisulfid,

$$\left[NC\langle\overset{NO_2}{\;\;\;}\rangle-S.\right]_2.$$

Es scheidet sich als gelbes Krystallpulver ab, wenn man 4.6 g Nitril in siedendem Alkohol gelöst mit 3.5 g Kaliumxanthogenat zusammenbringt, ist in den meisten organischen Lösungsmitteln nur sehr wenig löslich und schmilzt erst oberhalb der im Schwefelsäurebad erreichbaren Temperatur. Für die Analyse wurde es nur durch Auswaschen mit Wasser, Alkohol und Äther gereinigt.

0.1444 g Sbst.: 0.2500 g CO_2, 0.0264 g H_2O.

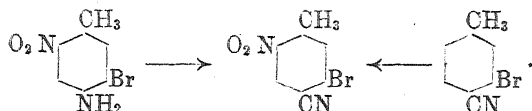
$C_{14}H_6O_4N_4S_2$. Ber. C 46.89, H 1.69.
Gef. » 47.22, » 2.04.

III. Versuche mit 4-Methyl-3-nitro-6-brom-benzonitril (II.).

Versuche über die Reaktionsfähigkeit des Halogens in Nitro-brom-benzonitrilen, in denen $-NO_2$ *para*-ständig zum Halogen ist, dafür -CN *ortho*-ständig, haben wir statt mit dem von Schöpff beschriebenen 3-Nitro-6-brom-benzonitril[2]) bisher nur mit seinem bequemer zugänglichen, nächsthöheren Homologen, dem 4-Methyl-3-nitro-6-

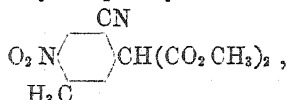
[1]) A. **379**, 161 [1911]. [2]) B. **23**, 3439 [1890].

brom-benzonitril, durchgeführt. Es ist zuerst von Claus und Herbabny[1]) aus 3-Brom-6-nitro-*p*-toluidin durch Austausch von $-NH_2$ gegen $-CN$ gewonnen worden:

$$\underset{NH_2}{\overset{CH_3}{O_2N\,C_6H_2\,Br}} \longrightarrow \underset{CN}{\overset{CH_3}{O_2N\,C_6H_2\,Br}} \longleftarrow \underset{CN}{\overset{CH_3}{C_6H_3\,Br}}.$$

Wir zogen es aber vor, es aus Brom-*p*-toluidin bzw. 3-Brom-*p*-tolunitril zu bereiten, d. h. letzteres unter genau denselben Bedingungen wie *p*-Brom-benzonitril zu nitrieren. Das Rohprodukt zeigte nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol den richtigen Schmp. 132°; die Ausbeute betrug 70—75 % der Theorie.

Die geringere Reaktionsfähigkeit des Halogens in diesem Nitril gegenüber der *o*-nitrierten Verbindung gibt sich schon dadurch zu erkennen, daß es sich in alkoholischer Lösung auch bei 12-stündigem Kochen mit Anilin und Natriumacetat nicht merklich durch $.NH.C_6H_5$ ersetzen läßt. Dementsprechend war auch die Ausbeute an

3-Methyl-4-nitro-6-cyan-phenylmalonsäure-dimethylester,

$$\underset{H_3C}{O_2N}\overset{CN}{C_6H_2}CH(CO_2CH_3)_2,$$

unter den üblichen äußeren Bedingungen sehr gering: 24.1 g Nitril gaben nach 75-stündigem Erwärmen mit 31 g Natrium-malonsäure-dimethylester und 300 ccm Äther nur 1.2 g davon. Sie krystallisierten aus Methylalkohol in seidenglänzenden, gelblichen Nadeln und schmolzen bei 91°.

0.1109 g Sbst.: 0.2180 g CO_2, 0.0447 g H_2O. — 0.1152 g Sbst.: 10.3 ccm N (20°, 725 mm).

$C_{13}H_{12}O_6N_2$. Ber. C 53.40, H 4.14, N 9.59.
Gef. » 53.60, » 4.51, » 9.94.

IV. Versuche mit 3-Nitro-4-brom-acetophenon (III.).

Die Nitrierung von *p*-Brom-acetophenon (aus Brombenzol und Acetylchlorid durch $AlCl_3$) gelingt leicht, wenn man folgendermaßen verfährt:

24 g davon werden in 200 g konzentrierter Schwefelsäure gelöst, auf —5° abgekühlt und unter gutem Rühren tropfenweise mit einer eiskalten Lösung von 6 ccm Salpetersäure, spez. Gew. 1.52, in 20 ccm Schwefelsäure vermischt. Man läßt 2—3 Stunden stehen,

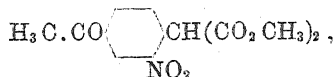
[1]) A. 265, 367 [1891].

gießt dann in ³/₄ l Eiswasser und krystallisiert die Fällung nach dem Absaugen und Auswaschen aus Methylalkohol um. So erhält man etwa 20 g gelblichweißer Nädelchen vom Schmp. 116.5° und der erwarteten Zusammensetzung $C_8H_6O_3NBr$.

0.1520 g Sbst.: 0.2182 g CO_2, 0.3080 g H_2O. — 0.1897 g Sbst.: 9.7 ccm N (23°, 754 mm).

$C_8H_6O_3NBr$. Ber. C 39.34, H 2.48, N 5.75.
Gef. » 39.15, » 2.80, » 5.69.

1. 4-Acetyl-2-nitro-phenylmalonsäure-dimethylester,

$$H_3C.CO\langle__\rangle CH(CO_2CH_3)_2,\quad NO_2$$

wird in einer Ausbeute von etwa 70 % der Theorie erhalten, wenn man 24.4 g Nitro-brom-acetophenon 100 Stunden mit 31 g Natrium-malonsäure-dimethylester und 500 ccm Äther kocht. Die rohe Substanz ist ziemlich stark durch Nebenprodukte verunreinigt, die sich aber durch öfteres Umkrystallisieren aus Methylalkohol gut entfernen lassen; sie geht dabei in bräunliche, derbe Rhomboeder vom Schmp. 96° über.

0.1630 g Sbst.: 0.3147 g CO_2, 0.0693 g H_2O.

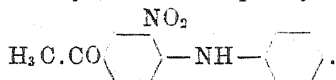
$C_{13}H_{13}O_7N$. Ber. C 52.86, H 4.45.
Gef. » 52.66, » 4.76.

Unsere Versuche zur Gewinnung von

4-Acetyl-2-nitro-phenylacetessigsäure-äthylester

sind noch nicht abgeschlossen. Er bildet sich, wie zu erwarten war, schwieriger als das Malonsäurederivat und ist in rohem Zustande noch stärker verunreinigt, so daß wir eine größere Menge davon in analysenreiner Form bisher nicht in Händen hatten.

2. 4-Acetyl-2-nitro-diphenylamin,

$$NO_2 \quad H_3C.CO\langle__\rangle-NH-\langle__\rangle.$$

Da wir bereits bei der Umsetzung mit Natriumalonester beobachtet hatten, daß im 3-Nitro-4-brom-acetophenon das Halogen weniger leicht reagiert wie im 3-Nitro-4-brom-benzonitril, änderten wir bei der Darstellung des Diphenylaminderivates von vornherein die Versuchsbedingungen dementsprechend ab, indem wir 6 g Keton mit 30 g Anilin und 2 g wasserfreiem Natriumacetat 6 Stunden auf 140° erhitzten. Nach dem Erkalten wurde mit dem gleichen Volumen Alkohol verdünnt und in einen Überschuß 10-prozentiger Essigsäure

eingetragen. Dabei fiel das Reaktionsprodukt als rotes, bald erstarrendes Öl aus, das mit etwas kaltem Alkohol verrieben, abgesaugt und dann aus heißem umkrystallisiert wurde. Es schied sich daraus in orangeroten Blättern von rhombischem Umriß und dem Schmp. 108—109° ab.

0.1400 g Sbst.: 0.3362 g CO_2, 0.0612 g H_2O.

$C_{14}H_{12}O_3N_2$. Ber. C 65.59, H 4.73.
Gef. » 65.49, » 4.89.

4-Acetyl-2-amino-diphenylamin, C_6H_3(NH.C_6H_5)(NH_2)(CO.CH_3).

Zur Reduktion der Nitroverbindung bedienten wir uns diesmal einer 20-prozentigen Lösung von Zinnchlorür in Eisessig-Salzsäure in geringem Überschuß über die Theorie. Nachdem das Ausgangsmaterial (25 g) sich darin unter freiwilliger Erwärmung gelöst hatte, wurde nach etwa 10 Minuten am Steigrohr gekocht. Beim Erkalten krystallisierte aus dem Gemisch eine zinnhaltige Doppelverbindung des Amins. Es wurde durch verdünnte Natronlauge daraus in Freiheit gesetzt und aus Essigester in gelblichen Blättchen vom Schmp. 165—166° erhalten.

0.2020 g Sbst.: 0.5510 g CO_2, 0.1180 g H_2O.

$C_{14}H_{14}ON_2$. Ber. C 74.30, H 6.23.
Gef. » 74.39, » 6.53.

Die Aziminoverbindung daraus:

1-Phenyl-5-acetyl-azimino-benzol, $H_3C.CO$–C_6H_3<(N)(N(C_6H_5))>N,

kommt aus siedendem Alkohol oder heißer, verdünnter Essigsäure in weißen Nadeln vom Schmp. 199—200° heraus. Kleine Mengen davon lassen sich unter vermindertem Druck (12 mm) unverändert destillieren, während sie sich, bei gewöhnlichem Druck erheblich über ihren Schmelzpunkt erhitzt, vollkommen zersetzt. Unter den dabei auftretenden Produkten konnten wir aber das erwartete Acetyl-carbazol von Borsche und Feise[1]) bisher nicht nachweisen.

0 1243 g Sbst.: 19 ccm N (16°, 747 mm).

$C_{14}H_{11}ON_3$. Ber. N 17.70. Gef. N 17.75.

Erwärmt man 2.4 g des Aziminoketons mit 1.4 g salzsaurem Hydroxylamin und 2.7 g Natriumacetat in 160 ccm Alkohol einige Stunden auf dem Wasserbade, so verwandelt es sich in das zugehörige

[1]) l. c.

schwer lösliche Oxim, weiße Nadeln, die nach dem Umlösen aus Aceton bei 222° schmelzen.

0.2205 g Sbst.: 0.5406 g CO_2, 0.0980 g H_2O.

$C_{14}H_{12}ON_4$. Ber. C 66.87, H 4.80, N 22.23.

Gef. » 66.70, » 4.97, » —.

Bei der Beckmannschen Umlagerung mit Phosphorpentachlorid entsteht daraus eine chlorhaltige, bisher noch nicht näher untersuchte Verbindung, ein weißes, bei 265—267° sich verflüssigendes Krystallpulver (aus Eisessig).

0.2412 g Sbst.: 41.2 ccm N (16°, 741 mm).

$C_{14}H_{11}ON_4Cl$. Ber. N 19.55. Gef. N 19.67.

3. 3-Nitro-4-piperidino-acetophenon, $H_3C.CO\langle\overset{NO_2}{\rule{0pt}{0pt}}\rangle NC_5H_{10}$.

Entsprechend der stärkeren Basizität des Piperidins gelingt es mit seiner Hilfe, das Brom im 3-Nitro-4-brom-acetophenon schon in alkoholischer Lösung bei Wasserbad-Temperatur zu substituieren. Wir ließen 6 g Keton und 4.5 g Base in 45 ccm Alkohol einen Tag lang auf einander einwirken und bekamen so fast die von der Theorie geforderte Ausbeute an Piperidinoderivat. Es fiel bei vorsichtigem Verdünnen des warmen Reaktionsgemisches als bald erstarrendes schweres Öl aus und bildete nach dem Umlösen aus verdünntem Alkohol orangerote Krystalle vom Schmp. 90.5—91.5°.

0.2042 g Sbst.: 0.4728 g CO_2, 0.1213 g H_2O.

$C_{13}H_{16}O_3N_2$. Ber. C 62.85, H 6.50.

Gef. » 63.15, » 6.64.

Das zugehörige Oxim krystallisiert aus verdünntem Alkohol in roten, bei 122—123° schmelzenden Nadeln.

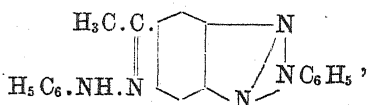
0.1061 g Sbst.: 0.2306 g CO_2, 0.0620 g H_2O.

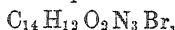
$C_{13}H_{17}O_3N_3$. Ber. C 59.26, H 6.51.

Gef. » 59.27, » 6.54.

4. 3-Nitro-4-brom-acetophenon und Phenylhydrazin.

Die Umsetzung zwischen Nitro-brom-acetophenon und überschüssigem Phenylhydrazin, die eigentlich zum

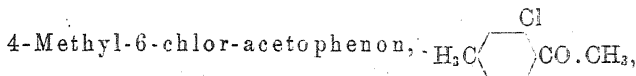
Phenylhydrazon des 5-Acetyl-2-phenyl-pseudoazimino-benzols, $\begin{matrix} H_3C.C. \\ \| \\ H_5C_6.NH.N \end{matrix}\langle\rangle\begin{matrix} N \\ \rangle NC_6H_5 \\ N \end{matrix}$,

führen sollte, verläuft nicht sehr glatt und anscheinend nicht in diesem Sinne. Wir ließen die Reaktion unter den früher angegebenen Bedingungen vor sich gehen, konnten aber nach ihrem Ablauf aus dem Reaktionsgemisch nur

3-Nitro-4-brom-acetophenon-Phenylhydrazon,
$C_{14}H_{12}O_2N_3Br$,

isolieren. Es bildet rote, in Alkohol und kaltem Eisessig ziemlich schwer lösliche Nadeln und schmilzt bei 144—146°.

0.1871 g Sbst.: 26.6 ccm N (17°, 745 mm).

$C_{14}H_{12}O_2N_3Br$. Ber. N 12.58. Gef. N 12.72.

V. Versuche mit 4-Methyl-3-nitro-6-chlor-acetophenon (IV.).

4-Methyl-6-chlor-acetophenon, $H_3C\langle\,\rangle CO.CH_3$ (Cl),

das bisher noch unbekannte Ausgangsmaterial für die folgende Versuchsreihe, verschafften wir uns, indem wir eine Mischung von 51 g *m*-Chlortoluol, 31 g Acetylchlorid und 280 ccm Schwefelkohlenstoff in einem geräumigen, mit Rückflußkühler versehenen Rundkolben mit 60 g gepulvertem Aluminiumchlorid versetzten und vorsichtig auf dem Wasserbad erwärmten. Nach kurzer Zeit begann eine lebhafte Reaktion. Wir ließen sie ohne weitere Wärmezufuhr ablaufen, erwärmten dann noch eine Viertelstunde auf 45° und arbeiteten auf wie üblich. Das Rohketon wurde bei 17 mm destilliert; 45 g davon gingen zwischen 125° und 129° über, auch Vor- und Nachlauf enthielten noch reichliche Mengen Keton, die als Semicarbazon abgeschieden wurden. Letzteres krystallisiert aus Alkohol in weißen Blättchen und zersetzt sich bei 192—194°.

0.2079 g Sbst.: 34.0 ccm N (19°, 738 mm).

$C_{10}H_{12}ON_3Cl$. Ber. N 18.63. Gef. N 18.56.

Das daraus zurückgewonnene Keton zeigte Kp.$_{17\,mm}$ 127°.

0.2305 g Sbst.: 0.5448 g CO_2, 0.1190 g H_2O.

C_9H_9OCl. Ber. C 64.10, H 5.38.
Gef. » 64.46, » 5.77.

Da bei der Vereinigung von Acetylchlorid und *m*-Chlortoluol außer der von uns gewünschten 1.4.6-Verbindung der Theorie nach auch 2-Methyl-4-chlor-acetophenon, $Cl\langle\,\rangle COCH_3$ (CH_3), entstehen könnte, haben wir unser Keton, ehe wir es zu anderen Versuchen benutzten, erst nach dieser Richtung genauer charakterisiert, indem wir 3 g davon in 230 ccm Wasser + 30 ccm 10-prozentiger Natronlauge suspendierten und 12 Stunden mit 240 ccm 5-prozentiger Permanganatlösung kochten. Dabei erhielten wir eine gechlorte Phthalsäure:

0.1500 g Sbst.: 0.2639 g CO_2, 0.0366 g H_2O.

$C_8H_5O_4Cl$. Ber. C 47.88, H 2.51.
Gef. » 47.98, » 2.73.

Ihr Schmp. 306—308° stimmte mit den Literaturangaben für Chlor-terephthalsäure überein; Methyl und Acetyl befanden sich also in unserm Keton in der Tat in *para*-Stellung zu einander:

$$H_3C\langle\underset{}{\overset{Cl}{\bigcirc}}\rangle CO.CH_3 \longrightarrow HO_2C\langle\overset{Cl}{\bigcirc}\rangle CO_2H.$$

4-Methyl-3-nitro-6-chlor-acetophenon, $H_3C\langle\underset{NO_2}{\overset{Cl}{\bigcirc}}\rangle CO.CH_3$.

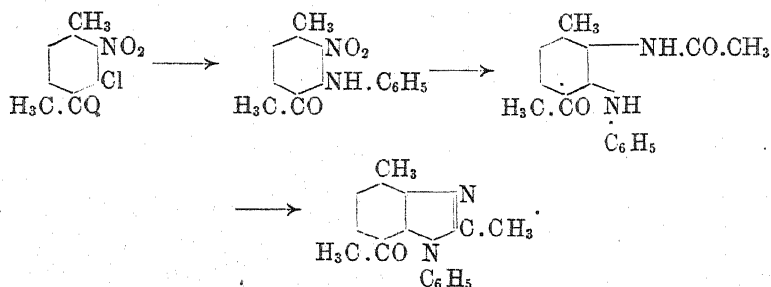
50 g des gechlorten Ketons wurden in 450 g konzentrierter Schwefelsäure gelöst, auf —12° abgekühlt und innerhalb zweier Stunden unter kräftigem Turbinieren eine Mischung von 45 ccm Schwefelsäure mit 13.5 ccm Salpetersäure (spez. Gewicht 1.52) dazugetropft. Nach einer weiteren Stunde wurde das Ganze auf 1500 g Eis gegossen und das schnell erstarrende Nitrierungsprodukt aus Alkohol umkrystallisiert. Es schied sich daraus in gelblichen Nädelchen vom Schmp. 75—76° ab.

0.1579 g Sbst.: 0.2919 g CO_2, 0.0513 g H_2O. — 0.1223 g Sbst.: 7.1 ccm N (21°, 753 mm).

$C_9H_8O_3NCl$. Ber. C 50.59, H 3.80, N 6.56.
Gef. » 50.42, » 3.64, » 6.67.

Die 3-Stellung der Nitrogruppe in der analysierten Substanz folgt aus dem Verhalten des zugehörigen Amino-diphenylamins gegen siedendes Essigsäureanhydrid (s. unten). Es gibt damit eine Acetylverbindung $C_{17}H_{18}O_2N_2$, während das vom 4-Methyl-5-nitro-6-chlor-acetophenon[1]) abgeleitete Isomere aller Voraussicht nach Wasser verlieren und sich in 2.4-Dimethyl-1-phenyl-7-acetyl-benzimidazol verwandeln würde:

CH₃-, NO₂-, Cl-, $H_3C.CO$-substituierter Benzolring $\longrightarrow$ CH₃-, NO₂-, NH.C₆H₅-, $H_3C.CO$-substituierter Benzolring $\longrightarrow$ CH₃-, NH.CO.CH₃-, NH(C₆H₅)-, $H_3C.CO$-substituierter Benzolring

$\longrightarrow$ Benzimidazol: CH_3, N, $C.CH_3$, $H_3C.CO$, $N(C_6H_5)$.

[1]) 4-Methyl-5-nitro-6-chlor-acetophenon ist möglicherweise in den alkoholischen Mutterlaugen vom Umkrystallisieren unserer Nitroverbindung vorhanden. Sie hinterließen beim Verdunsten nicht unerhebliche Mengen eines öligen Rückstandes, der unter 15 mm bei 183—185° kochte, aber noch nicht näher untersucht werden konnte.

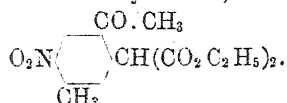
4-Methyl-3-nitro-6-chlor-acetophenon-Semicarbazon ist in absolutem Alkohol auch bei Siedehitze nur wenig löslich (1 g in etwa 200 ccm). Es krystallisiert daraus in einheitlichen weißen Nadeln, die sich bei 215—217° zersetzen.

0.1539 g Sbst.: 28.8 ccm N (24°, 736 mm).

$C_{10}H_{11}O_3N_4Cl$. Ber. N 20.71. Gef. N 20.83.

4-Methyl-3-nitro-6-chlor-acetophenon-Phenylhydrazon scheidet sich beim Zusammentreffen der Komponenten in essigsaurer Lösung in feinen, roten Nadeln ab; sie schmelzen nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 127—129° und bilden, in Eisessig mit rauchender Salzsäure gekocht, glatt das Ausgangsmaterial zurück.

1. 3-Methyl-6-acetyl-4-nitro-phenylmalonsäure-diäthylester,

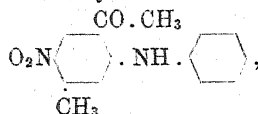
$$O_2N\langle\overset{CO.CH_3}{\underset{CH_3}{\bigcirc}}\rangle CH(CO_2C_2H_5)_2.$$

10.7 g des nitrierten Ketons wurden mit 19 g Natriummalonsäurediäthylester und 250 ccm Äther etwa 36 Stdn. erwärmt und in der üblichen Weise weiter verarbeitet. Beim Verdunsten des Äthers blieben 7 g unverändertes Keton zurück. Die wäßrig-alkalischen Auszüge waren dunkelrot gefärbt; sie schieden beim Ansäuern ein schweres, braunes Öl ab, das nur langsam und unvollkommen erstarrte. Auf Ton abgepreßt und wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert, lieferte es schließlich den reinen Malonester in gelblichweißen Blättchen vom Schmp. 65—66°.

0.1670 g Sbst.: 0.3506 g CO_2, 0.0888 g H_2O.

$C_{16}H_{19}O_7N$. Ber. C 56.94, H 5.68.

Gef. » 57.12, » 5.93.

2. 3-Methyl-6-acetyl-4-nitro-diphenylamin,

$$O_2N\langle\overset{CO.CH_3}{\underset{CH_3}{\bigcirc}}\rangle.NH.\langle\bigcirc\rangle,$$

gewonnen aus 10.7 g Nitro-chlorketon durch 6-stündiges Kochen mit 65 g Anilin und 4.1 g wasserfreiem Natriumacetat, setzt sich aus siedendem Alkohol in feinen, dunkelgelben Nadeln vom Schmp. 135.5—136° ab.

0.2077 g Sbst.: 0.5053 g CO_2, 0.1008 g H_2O.

$C_{15}H_{14}O_3N_2$. Ber. C 66.62, H 5.22.

Gef. » 66.35, » 5.43.

Es gibt mit der vierfachen Menge Alkohol aufgeschlämmt und mit Zinn und Salzsäure reduziert

3-Methyl-6-acetyl-4-amino-diphenylamin,

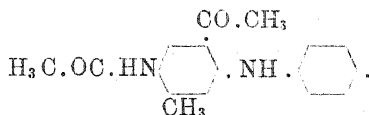
das beim Verdunsten seiner ätherischen Lösung in hellgelben Blättchen zurückbleibt und bei 112° schmilzt.

0.1652 g Sbst.: 0.4556 g CO_2, 0.1016 g H_2O.

$C_{15}H_{16}ON_2$. Ber. C 74.94, H 6.71.

Gef. » 75.22, » 6.88.

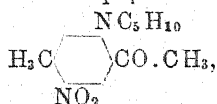
2.4 g davon wurden mit 12 g Acetanhydrid und 1.7 g wasserfreiem Natriumacetat 2 Stdn. am Steigrohr gekocht. Nach dem Erkalten wurde in 90 ccm Wasser eingetragen und das dabei ausfallende dunkle Öl nach dem Erstarren wiederholt aus mäßig verdünnter Essigsäure umkrystallisiert. Es schoß bei freiwilligem Verdunsten des Lösungsmittels in spröden, gelblichen Nadeln an, schmolz bei 78—80° und erwies sich bei der Analyse als normale Acetylverbindung,

$$H_3C.OC.HN\langle C_6H_2(CO.CH_3)(CH_3)\rangle.NH.C_6H_5.$$

0.2800 g Sbst.: 0.7412 g CO_2, 0.1652 g H_2O.

$C_{17}H_{18}O_2N_2$. Ber. C 72.28, H 6.43.

Gef. » 72.20, » 6.60.

3. 4-Methyl-3-nitro-6-piperidino-acetophenon,

$$H_3C\langle C_6H_2(NC_5H_{10})(NO_2)\rangle CO.CH_3,$$

aus 4.2 g gechlortem Keton in 42 ccm Alkohol durch sechsstündiges Erwärmen mit 3.5 g Piperidin dargestellt, krystallisiert aus Alkohol in langen, orangeroten Prismen vom Schmp. 85°.

0.1984 g Sbst.: 0.4656 g CO_2, 0.1256 g H_2O.

$C_{14}H_{18}O_3N_2$. Ber. C 64.08, H 6.93.

Gef. » 64.00, » 7.08.

VI. 3-Nitro-4-brom-benzophenon (V.) und Natrium-malonsäure-dimethylester.

3-Nitro-4-brom-benzophenon gewannen wir aus 3-Nitro-4-brom-benzoylchlorid und Benzol nach den Angaben von Schöpff[1]). Wir fanden sie (bis auf den Schmelzpunkt des Ketons, den wir durch

[1]) B. 24, 3771 [1891].

sorgfältige Reinigung bis auf 124° treiben konnten) in allen Punkten zutreffend.

6.1 g davon wurden mit 7 g Natrium-malonsäure-dimethylester und 120 ccm Äther 45 Stdn. gekocht. Beim Aufarbeiten fanden wir in der ätherischen Schicht noch fast 5 g unverändertes Keton. Aus dem wäßrigen Auszug fällte Salpetersäure den rohen 4-Benzoyl-2-nitro-phenylmalonsäure-dimethylester als zähflüssiges dunkelbraunes Öl, das auch bei tagelangem Aufbewahren im Eisschrank nicht fest wurde. Wir verwandelten ihn deshalb durch zweistündiges Kochen mit Eisessig-Schwefelsäure in

2-Nitro-4-benzoyl-phenylessigsäure, $H_5C_6.CO\langle C_6H_3(NO_2)\rangle CH_2.CO_2H$,

die wir nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol in gelblichweißen Blättchen vom Schmp. 142° erhielten.

0.1531 g Sbst.: 6.6 ccm N (14°, 754 mm).

$C_{15}H_{11}O_5N$. Ber. N 4.91. Gef. N 5.09.

VII. 3-Nitro-6-brom-benzophenon (VI)[1]

endlich hatte bei einem unter ganz denselben äußeren Bedingungen angesetzten Versuch nach 60-stündiger Erhitzungsdauer überhaupt noch nicht in nachweisbarem Umfange mit Natrium-malonester reagiert.

---

235. P. J. Montagne: Über die Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf Halogen-amino-benzophenone (und -benzhydrole). (Dritte Mitteilung über die Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf Ketone)[2].

[Mitt. aus dem Laboratorium für Organische Chemie der Universität Leiden.]

(Eingegangen am 16. August 1916.)

Die Untersuchungen über die Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf substituierte Benzophenone, welche dasselbe Atom oder dieselbe Gruppe einmal oder mehrere Male enthalten, haben erwiesen, daß die Wirkung eine verschiedene sein kann, je nach der Art, der Zahl und der Stellung der eingeführten Substituenten. Es können verschiedene Fälle auftreten:

---

[1]) Dargestellt ebenfalls nach der Vorschrift von Schöpff, l. c.

[2]) Erste und zweite Mitteilung B. **27**, 327 [1908]; **31**, 298 [1912].

1. daß das Benzophenon sich spaltet in Benzoesäure und Benzol, bezw. in deren Derivate;

2. daß die .CO-Gruppe zu .CH(OH). reduziert wird;

3. daß Atome im Benzolkerne durch Wasserstoff ersetzt werden;

4. daß entweder das Benzophenonderivat unverändert bleibt, oder daß die Veränderung langsamer vor sich geht, wodurch nach der gewohnten Einwirkungsdauer (ungefähr 2×8 Stunden) sich neben dem Reaktionsprodukt noch unverändertes Ausgangsmaterial vorfindet.

Ob in jedem einzelnen Fall eine Reaktion stattfinden, und welcher Art dieselbe sein wird, steht im Zusammenhang mit der Art, der Zahl und der Stellung der eingeführten Atome und Gruppen.

Ich werde mich darauf beschränken, hier nur den Einfluß der Amino-Gruppen und der Halogen-Atome darzutun.

Durch Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf Benzophenon wurde dieses zu Benzhydrol reduziert.

Bei den Amino-benzophenonen wird durch die Einführung der Amino-Gruppe(n) die Reduktion der CO-Gruppe zur CH(OH)-Gruppe verzögert; die Verzögerung kann so bedeutend sein, daß das Reduktionsprodukt überhaupt nicht aufzufinden ist. Scheinbar tritt hier also keine Verzögerung, sondern eine richtige Verhinderung auf. Dennoch möchte ich auch in diesem Fall lieber Verzögerung als Verhinderung sagen, weil mir dieses theoretisch richtiger vorkommt, und auch die gänzliche Abwesenheit des Reduktionsproduktes sich schwerlich beweisen läßt. Sehr kleine Mengen ließen sich wohl schwerlich aus den Mutterlaugen isolieren, und überdies erleiden die Amino-benzophenone durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge mehr oder weniger eine Zersetzung unter Bildung harzartiger Produkte, welche das Isolieren kleiner Mengen der Benzhydrole verhindern könnten.

Bei: 2-Amino-benzophenon,
4-Amino-benzophenon,
2.2'-Diamino-benzophenon, und
4.4'-Bis-[dimethyl-amino]-benzophenon

wurden keine Reduktionsprodukte gefunden, und dieselben waren, außer einer größeren oder geringeren Bildung von harzartigen Produkten, unverändert geblieben.

Beim 3-Amino-benzophenon wurde neben dem 3-Amino-benzhydrol, welches das Hauptprodukt bildet, ein geringes Quantum unverändertes 3-Amino-benzophenon gefunden[1]).

Das Reaktionsprodukt des 3.3'-Diamino-benzophenons bestand aus einer Mischung von 3.3'-Diamino-benzhydrol und unverändertem 3.3'-Diamino-benzophenon.

---

[1]) Siehe eine demnächst erscheinende Abhandlung im Rec. trav. chim. P.-B.

Hieraus ersehen wir, daß die Amino-Gruppen die Reduzierbarkeit der CO-Gruppe stark herunterdrücken; wie weit dieser Einfluß geht, hängt mit der Zahl und der Stellung dieser Gruppen zusammen.

Bei den Halogen-benzophenonen findet stets eine Reduktion der CO-Gruppe statt; dieselben verhalten sich in dieser Hinsicht ebenso wie das Benzophenon. Die Halogen-Atome selber können, mehr oder weniger vollständig, durch Wasserstoff ersetzt werden; Art und Stellung des Halogen-Atoms haben auch hier wieder großen Einfluß.

Die Ergebnisse bei den Brom-benzophenonen waren folgende:

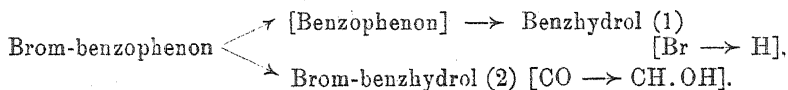
Wird das 2-Brom-benzophenon mit alkoholischer Kalilauge erhitzt, so entsteht das Benzhydrol; das Brom-Atom ist also durch Wasserstoff ersetzt, und die CO-Gruppe zur CH(OH)-Gruppe reduziert worden. Auch das 2.6-Dibrom-benzophenon ergibt Benzhydrol; aus 2.4-Dibrom-benzophenon entsteht 4-Brom-benzhydrol, und aus 2.4.6-Tribrom-benzophenon ebenfalls 4-Brom-benzhydrol. Das 4-Brom-benzophenon wandelt sich in 4-Brom-benzhydrol um und das 3-Brom-benzophenon in 3-Brom-benzhydrol. Hieraus läßt sich schließen, daß das *ortho*-ständige Brom-Atom durch Wasserstoff ersetzt wird, das *meta*- und *para*-ständige hingegen nicht, indem zugleich die CO-Gruppe zur CH(OH)-Gruppe reduziert wird.

Im Einklang mit diesen Ergebnissen steht, daß aus 4.4'-Dibrom-benzophenon 4.4'-Dibrom-benzhydrol erhalten wurde. Bei der Verarbeitung des Reaktionsproduktes hat sich jedoch herausgestellt, daß sich neben dem 4.4'-Dibrom-benzhydrol ein anderes Produkt mit niedrigerem Schmelzpunkt gebildet hatte, jedoch in so geringer Menge, daß dasselbe nicht rein erhältlich war. Da nun in der Kalilösung Brom nachweisbar war, lag die Annahme nahe, daß auch bei der *para*-Bromverbindung eine kleine Menge Brom durch Wasserstoff ersetzt worden war, wobei dann 4-Brom-benzhydrol oder Benzhydrol (oder beides) entstanden wären.

Zur Erhaltung einer größeren Menge dieses Produktes zwecks möglicher Reindarstellung wurde statt zwei, vierzehn Tage erhitzt. Merkwürdigerweise erwies sich bei der Verarbeitung, daß das bei niedrigerer Temperatur schmelzende Produkt sich nicht in größerer Menge gebildet hatte, wie auch augenscheinlich die Menge des abgespaltenen Broms sich nicht vermehrt hatte. Dieses ließ sich nur dadurch erklären, daß die Ersetzung von Brom durch Wasserstoff bloß im Anfang stattfand, d. h. als noch Dibrom-benzophenon anwesend war; nachher, als alles zu Dibrom-benzhydrol reduziert war, fand keine weitere Abspaltung statt; längeres Erhitzen konnte deshalb nichts mehr auswirken.

Um festzustellen, ob diese Annahme allgemein gültig wäre, wurde das 2-Brom-benzhydrol der Einwirkung alkoholischer Kalilauge unterzogen. Dabei zeigte es sich, daß, während das 2-Brom-benzophenon zu Benzhydrol wird, und daher das Brom gänzlich (oder wenigstens fast gänzlich) durch Wasserstoff ersetzt wird, das 2-Brom-benzhydrol unter den gleichen Umständen gänzlich unverändert bleibt: es wird sogar keine Spur Brom abgespalten. Auch das Verhalten des 3-Brom- und des 4-Brom-benzophenons und der daraus abgeleiteten Brom-benzhydrole ist gänzlich im Einklang mit diesen Annahmen. Zwar entstehen, wie erörtert worden ist, aus beiden Brom-benzophenonen die korrespondierenden Brom-benzhydrole, doch war auch hier in der Kalilösung eine geringe Menge Brom nachweisbar[1]); die beiden Brom-benzhydrole hingegen spalten unter den gleichen Umständen keine Spur Brom ab.

Aus diesen Ergebnissen läßt sich folgern, daß bei der Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf Brom-benzophenon zwei Reaktionen neben einander stattfinden, und zwar:

Brom-benzophenon < [Benzophenon] —> Benzhydrol (1) [Br —> H].
Brom-benzophenon < Brom-benzhydrol (2) [CO —> CH.OH].

Hieraus folgt:

a) wenn die Reaktionsgeschwindigkeit von CO —> CH.OH (bei Brom-benzophenon) größer ist als die von Br —> H, so wird viel Brom-benzhydrol und weniger (oder wenig oder gar kein) Benzhydrol entstehen;

b) wenn hingegen die Reaktionsgeschwindigkeit von Br —> H größer ist, als die von CO —> CH.OH (bei Brom-benzophenon), so wird viel Benzhydrol und weniger (oder wenig oder gar kein) Brom-benzhydrol entstehen.

Ein Beispiel zum Fall a bilden das 3- und das 4-Brom-benzophenon; zum Fall b das 2-Brom-benzophenon und das 2.6-Dibrom-benzophenon. Das 2.4-Dibrom-benzophenon, sowie das 2.4.6-Tribrom-benzophenon können als Beispiel eines Benzophenons gelten, dessen Verhalten sich teils nach a, teils nach b klassifizieren läßt. Daraus, daß nur das 4-Brom-benzhydrol gefunden wurde, läßt sich folgern, daß die Reaktionsgeschwindigkeit von Br —> H beim 2-Br und beim 6-Br größer, beim 4-Br jedoch kleiner ist als die Reaktionsgeschwin-

[1]) Mutmaßlich hat auch hier eine Ersetzung des Broms durch Wasserstoff stattgefunden; die Reaktion findet jedoch in so geringem Maße statt, daß das Reaktionsprodukt sich nicht isolieren ließ, daher ließ sich der Beweis dafür nicht liefern.

digkeit von CO —> CH.OH. Wahrscheinlich (der oben erörterten Theorie gemäß) ist auch das Benzhydrol entstanden, jedoch in geringer Menge, zu gering, als daß es sich hätte isolieren lassen.

Die Ergebnisse belehren uns gleichfalls, daß aus der Tatsache, daß 2-Brom-benzophenon hauptsächlich in Benzhydrol, 4-Brom-benzophenon hauptsächlich in Brom-benzhydrol übergeht, keineswegs gefolgert werden darf, daß das *ortho*-ständige Brom-Atom leichter ersetzbar ist, als das *para*-ständige; sie geben, wie gesagt, nur an, daß die Substitution des Brom-Atoms durch Wasserstoff in dem 2-Brom-benzophenon mit größerer Geschwindigkeit vor sich geht, als die Reduktion der CO-Gruppe zur CH(OH)-Gruppe ebendaselbst; daß dagegen die Substitution des Brom-Atoms im 4-Brom-benzophenon langsamer stattfindet, als die Reduktion der CO-Gruppe zur CH(OH)-Gruppe ebendaselbst. Da die Stellung des Brom-Atoms im Benzolkerne die Geschwindigkeit der Reduktion beeinflussen wird, so wird dieselbe beim *o*-Brom-benzophenon eine andere sein, als beim *p*-Brom-benzophenon. Aus dem Quantum des abgespalteten Broms wird sich nicht auf größere oder geringere Substitutionsfähigkeit durch Wasserstoff schließen lassen, dasselbe kann nur maßgebend sein für das Verhältnis der beiden Reaktionen CO —> CH(OH) und Br —> H in demselben Molekül. Der beobachtete Unterschied im Verhalten der Brom-benzophenone und der Brom-benzhydrole ergibt ein sehr merkwürdiges Beispiel für den Einfluß, welchen verschiedene Gruppen auf dasselbe Atom ausüben können: ist an die Brom-phenylgruppe die Gruppe $.CO.C_6H_5$ gebunden, so ist das Brom durch Wasserstoff ersetzbar; ist jedoch daran die Gruppe $.CH(OH).C_6H_5$ gebunden, so verhindert diese die Reaktion gänzlich.

Nun ist die Frage: Ist es gleichgültig, welche Gruppen oder Atome weiter noch in den Kernen anwesend sind? oder werden sich Atome oder Gruppen einführen lassen, deren Einfluß dahin geht, daß jener scharfe Gegensatz zwischen dem Einfluß der CO- und der CH(OH)-Gruppe ausgeglichen wird? Letzteres scheint in der Tat der Fall zu sein. Das Merkwürdige begibt sich, daß, während aus $(4)Br.C_6H_4.CH(OH).C_6H_5$ durch alkoholische Kalilauge keine Spur von Brom abgespalten wird, aus $(4)Br.C_6H_4.CHOH.C_6H_4.Br(4)$ unter den gleichen Umständen eine zwar geringe, jedoch deutlich wahrnehmbare Menge Brom abgespaltet wird[1]).

Die Untersuchungen über den Einfluß der alkoholischen Kalilauge auf die Chlor- und Jod-Derivate des Benzophenons ergaben Folgendes:

---

[1]) Da das Quantum abgespalteten Broms äußerst gering war, ließ sich nicht feststellen, ob hier eine Substitution von Brom durch Wasserstoff stattgefunden hat, oder ob andere Reaktionen aufgetreten sind.

Die Chlor-Atome wurden in geringerem Maße durch Wasserstoff ersetzt, als die Brom-Atome, die Jod-Atome jedoch in größerem Maße. Nicht nur das *o*-Jod-, sondern auch das *p*-Jod-benzophenon geht in Benzhydrol über [1]). Das 2-Chlor-benzophenon hingegen bildet 2-Chlor-benzhydrol; es wird nur eine kleine Menge Chlor abgespaltet; das 4-Chlor-benzophenon bildet 4-Chlor-benzhydrol unter Abspaltung einer sehr kleinen Menge Chlor; das 3-Chlor-benzophenon bildet 3-Chlor-benzhydrol, ohne auch nur die geringste Menge Chlor abzuspalten. Das 4.4'-Dichlor-benzophenon bildet 4.4'-Dichlor-benzhydrol unter Abspaltung einer kleinen Menge Chlor.

Wie verhalten sich nun die Benzophenone, welche gleichzeitig Halogen-Atome und Amino-Gruppen enthalten? Theoretisch wären zwei Fälle möglich, nämlich:

Erstens kann auch hier die Amino-Gruppe ihren Einfluß geltend machen, so daß auch bei den Halogen-amino-benzophenonen die CO-Gruppe nicht oder viel langsamer reduziert wird. In diesem Fall kann entweder das Halogen-Atom völlig oder teilweise durch Wasserstoff ersetzt werden, oder es wird auch das Halogen-Atom den reaktionsverzögernden Einfluß der Amino-Gruppe erleiden können, wodurch keine oder keine namhafte Ersetzung stattfindet.

Zweitens könnte das Halogen den Einfluß der Amino-Gruppe neutralisieren, so daß die Reduktion der CO- zur CH(OH)-Gruppe bei den Amino-halogen-benzophenonen doch und in der üblichen Zeit vor sich geht; es könnte sich dann auch gleichzeitig eine oder keine Ersetzung des Halogens durch Wasserstoff ergeben; findet diese Ersetzung statt, so wird dieselbe der Reduktion der CO-Gruppe vorangehen müssen, wenn sich auch bei den Amino-halogen-benzhydrolen zeigt, daß keine Halogen-Atome ersetzt werden, wie ja bei andern Benzhydrolen schon gefunden worden ist.

Das Experiment hat erwiesen, daß beide Fälle vorkommen können; das Ergebnis hängt mit der Zahl und der Stellung der Amino-Gruppen und Halogen-Atome zusammen, deren Einfluß auf das Verhalten der CO-Gruppe auch hier wieder sehr charakteristisch und höchst bemerkenswert ist. Es wurde gefunden:

1. Daß das 4-Amino-benzophenon durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge nicht reduziert wird; wird in den zweiten Benzolkern ein *para*-ständiges Chlor- bezw. Bromatom eingeführt, so ändert sich dieser nicht: beim 4-Amino-4'-chlor- und ebenso beim 4-Amino-4'-brom-benzophenon wird die CO-Gruppe nicht reduziert.

---

[1]) Über das *m*-Jod-benzophenon wird später berichtet werden.

Wird das 4-Amino-4'-chlor-benzophenon mit alkoholischer Kalilauge erhitzt, so spaltet sich nur eine geringe Menge Chlor ab; bei der entsprechenden Brom-Verbindung aber war die Menge des abgespalteten Broms ziemlich groß; auch hatten sich größere Mengen harzartiger Produkte gebildet. Es ließ sich nicht feststellen, ob hier wirklich eine teilweise Ersetzung des Broms durch Wasserstoff unter Bildung von 4-Amino-benzophenon stattgefunden hat, oder ob das 4-Amino-4'-brom-benzophenon sich unter Bildung von harzartigen Produkten zersetzt hat und das abgespaltene Brom von diesen Zersetzungsprodukten herrührt. Es ließ sich kein anderes Produkt als das unveränderte Ausgangsmaterial isolieren.

2. Bei dem 3.3'-Diamino-benzophenon geht die Reduktion der CO-Gruppe unter dem Einfluß der beiden *meta*-ständigen Amino-Gruppen nur sehr langsam vonstatten; wird aber in jeden der beiden Benzol-Kerne ein *para*-ständiges Chlor- bezw. Bromatom eingeführt, so wird der reaktionshemmende Einfluß der Amino-Gruppen neutralisiert: das 3.3'-Diamino-4.4'-dichlor- und das 3.3'-Diamino-4.4'-dibrom-benzophenon verhalten sich der Reduktion gegenüber wie das Benzophenon selber[1]).

Über den Einfluß, welchen die Chlor- (bezw. Brom-) Atome haben, könnte sich zweierlei Ansicht geltend machen:

1. Die Chlor- (bezw. Brom-) Atome beschleunigen die Reduktion der CO-Gruppe, wodurch der verzögernde Einfluß der NH_2-Gruppen neutralisiert wird;

2. Die Chlor- (bezw. Brom-) Atome wirken so auf die NH_2-Gruppen ein, daß dieselben den reaktionsverzögernden Einfluß auf die Reduktion der CO-Gruppe verlieren.

Es läßt sich bis jetzt noch nicht feststellen, welche dieser beiden Ansichten der Wirklichkeit entspricht; es werden hierzu noch weit ausführlichere und besonders (soweit als möglich) quantitative Versuche angestellt werden müssen.

Aus dem Vorhergehenden geht hervor, daß der reaktionsverzögernde Einfluß der beiden *meta*-ständigen Aminogruppen durch Einführung der beiden *para*-ständigen Chlor- (oder Brom-) Atome neutralisiert wird; es galt nun noch zu untersuchen, ob dieser Einfluß auch von einem Halogenatom ausgeübt werden kann. Zu diesem Zwecke wurde das 3.3'-Diamino-4-brom-benzophenon einer Erhitzung mit alkoholischer Kalilauge unterzogen. Es zeigte sich, daß es dabei in 3.3'-Diamino-4-brom-benzhydrol übergegangen war; daneben war

---

[1]) Die CO-Gruppe im 3.3'-Diamino-4.4'-dibrom-benzophenon läßt sich jedoch nicht durch jedes andere Reduktionsmittel ebensogut reduzieren: Natrium-amalgam in alkoholischer Lösung in der Kälte übt keinen Einfluß aus.

wahrscheinlich noch eine Spur unverändertes 3.3'-Diamino-4-brom-benzophenon anwesend (mit Bestimmtheit anzeigen ließ es sich nicht). Der Einfluß eines *para*-ständigen Bromatoms würde also nicht stark genug sein, um den Einfluß der beiden NH_2-Gruppen ganz zu neutralisieren.

Das 3.3'-Diamino-4.4'-dichlor-benzophenon spaltet beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge nur eine Spur Chlor ab; bei der entsprechenden Bromverbindung ist die Menge des abgespaltenen Broms viel größer. Das 3.3'-Diamino-4-brom-benzophenon spaltet ebenfalls eine ziemlich beträchtliche Menge Brom ab. Auch in diesen Fällen ließ sich nicht feststellen, ob eine regelmäßige Ersetzung von Brom durch Wasserstoff stattgefunden hatte, oder ob das Halogenatom von Zersetzungsprodukten herrührte.

Beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge spaltet das 3.3'-Diamino-4.4'-dichlor-benzhydrol keine Spur Chlor ab; das 3.3'-Diamino-4.4'-dibrom-benzhydrol spaltet eine Spur Brom ab. Auch das 3.3'-Diamino-4-brom-benzhydrol spaltet eine Spur Brom ab.

Aus dem Vorhergehenden ersehen wir, daß es sich bisweilen um große, jedoch auch um kleine Unterschiede handelt. Es ist daher notwendig, die quantitative Seite des Problems mehr hervorzuheben, die Versuche zu wiederholen, indem stets das gleiche Kaliumhydroxyd verwendet wird, und alle weiteren Umstände gleich gemacht werden. Es muß dahin gebracht werden, daß die Produkte nicht nur neben einander angezeigt, sondern daß auch ihre respektiven Mengen festgestellt werden.

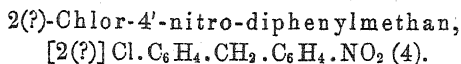
Experimenteller Teil.

4-Chlor-4'-nitro-diphenylmethan, (4) $Cl.C_6H_4.CH_2.C_6H_4.NO_2$ (4).

Eine Mischung von 34 g 4-Nitro-benzylchlorid, 40 ccm Chlorbenzol, 30 g Aluminiumchlorid und 100 ccm Schwefelkohlenstoff wurde während eines Tages im Wasserbade auf 60° erhitzt und dann in der bekannten Weise verarbeitet. Das rohe Chlor-nitro-diphenyl-methan ist eine Mischung von zwei Isomeren, darunter, übereinstimmend mit anderen Friedel-Craftsschen Synthesen, das 4-Chlor-4'-nitro-diphenylmethan das Hauptprodukt, das 2-Chlor-4'-nitro-diphenylmethan das Nebenprodukt bilden wird[1]).

[1]) Böeseken (R. **23**, 107 [1904]) hat beide Produkte erhalten und isoliert und dafür die oben erwähnte Struktur angenommen; der Beweis für die angenommene Konstitution des 4-Chlor-4'-diphenylmethans wurde von mir bei dem daraus entstandenen Benzophenon geliefert. Siehe die folgende Abhandlung.

Zur Isolierung der *para*-Verbindung wurde die Mischung mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert, bis sich der Schmelzpunkt nicht mehr änderte. Das 4-Chlor-4'-nitro-diphenylmethan läßt sich auch aus Petroleumäther (Sdp. 80—100°) umkrystallisieren, aus dem es sich in feinen, langen Nadeln absetzt. Schmp. 104.5° (T. A. K.)[1]; $Sdp._{19}$ 247° (T. A.).

2(?)-Chlor-4'-nitro-diphenylmethan,
[2(?)] $Cl.C_6H_4.CH_2.C_6H_4.NO_2$ (4).

Die alkoholische Mutterlauge, welche vom vorigen Produkt herrührte, gab nach Abdampfung einen Rückstand, aus dem sich zuerst die oben erwähnte *para*-Verbindung in feinen Nadeln absetzte, dann neben dieser die *ortho*-Verbindung in größeren Krystallen von gedrungener Form, welche sich durch Aufschlemmung isolieren ließen. Die Reinigung erfolgte mittels Umkrystallisierens aus Petroleumäther. Das 2-Chlor-4'-nitro-diphenylmethan schmilzt bei 65° (T. A. K.); $Sdp._{17}$ 234° (T. A.).

4-Chlor-4'-nitro-benzophenon[2], (4) $Cl.C_6H_4.CO.C_6H_4.NO_2$ (4).

a) Darstellung durch Oxydation des 4-Chlor-4'-nitro-diphenylmethans.

Die Oxydation geschah durch Kochen des 4-Chlor-4'-nitro-diphenylmethans in Essigsäurelösung mit Chromsäure; nach erfolgter Oxydation wurde die Lösung in Wasser gegossen und der Niederschlag aus Alkohol umkrystallisiert. Das also entstandene 4-Chlor-4'-nitrobenzophenon schmolz bei 100³/₄° (T. A. K.).

b) Darstellung aus 4-Nitro-benzoylchlorid, Chlor-benzol und Aluminiumchlorid.

Eine Mischung von 10 g 4-Nitro-benzoylchlorid, 10 g Aluminiumchlorid und 10 ccm Chlorbenzol wurde im Ölbade auf 80° erhitzt und die Temperatur langsam bis auf 100° gesteigert. Die Aufarbeitung geschah in der bekannten Weise. Das erhaltene rohe Chlor-nitro-

---

[1]) Mit (T. A. K.) ist gemeint, daß ein von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt kontrolliertes, verkürztes Thermometer benutzt wurde; (T. A.) deutet auf die Benutzung eines Thermometers nach Anschütz.

[2]) Böeseken, R. **23**, 107 [1904]. — Für die Konstitutionsbestimmung siehe die folgende Abhandlung.

benzophenon wurde aus Alkohol umkrystallisiert, im Vakuum destilliert und aus Alkohol so oft umkrystallisiert, bis der Schmelzpunkt sich nicht mehr änderte. (Die alkoholischen Mutterlaugen [A.] wurden zusammengetan und für sich verarbeitet.) Schmp. 100³/₄° (T. A. K.); eine Mischung des Produktes mit dem nach a erhaltenen zeigte denselben Schmelzpunkt. Sdp.$_{12}$ 246° (T. A.); Ausbeute ca. 90%.

Die krystallographische Messung der Verbindung wurde von Hrn. Prof. Dr. Jaeger (Groningen) freundlichst übernommen:

»Die Verbindung krystallisiert aus Essigester in hellgelben, flachen Nadeln, welche stark glänzende Flächen aufweisen. Die Winkelwerte schwanken jedoch stark bei den verschiedenen Individuen.

Triklin-pinakoidal.

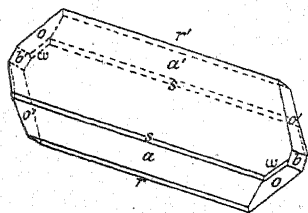
a : b : c = 1.166 : 1 : 0.995.

A = 119° 27′	α = 125° 58′
B = 122° 36′	β = 128° 28′
C = 89° 40′	γ = 68° 22′.

Beobachtete Formen:

c = {001}, breit und glänzend,
a = {100}, schmäler, aber ebenfalls gut reflektierend,
r′ = {10$\bar{1}$}, gut meßbar,
s = {101}, sehr schmal und lichtschwach,
o = {1$\bar{1}\bar{1}$}, gut entwickelt und glänzend,
ω = {2$\bar{2}\bar{1}$}, sehr schmal,
b = {010}, klein, aber gut meßbar.

Der Habitus ist abgeplattet nach {001} und gestreckt nach der b-Achse.

Fig. 1.

4-Chlor-4′-nitro-benzophenon.

		Gef.:	Ber.:
c : a	= (001) : (100) =*	57° 24′	—
a : r′	= (100) : (10$\bar{1}$) =*	76° 23′	—
c : b	= (001) : (010) =*	60° 33′	—
a : b	= (100) : (010) =*	90° 20′	—
c : o	= (001) : (1$\bar{1}\bar{1}$) =*	103° 45′	—
c : r′	= (00$\bar{1}$) : (10$\bar{1}$) =	46° 12′	46° 13′
a : s	= (100) : (101) =	33° 17′	33° 19¹/₂′
s : c	= (101) : (001) =	24° 7′	24° 5′
b : o	= (010) : (1$\bar{1}\bar{1}$) =	63° 56′	64° 14′
a : o	= (100) : (1$\bar{1}\bar{1}$) =	75° 10′	75° 21¹/₂′
c : ω	= (001) : (2$\bar{2}\bar{1}$) =	67° 59′	67° 49¹/₂′
o : ω	= (1$\bar{1}\bar{1}$) : (2$\bar{2}\bar{1}$) =	35° 48′	35° 55¹/₂′

Die Krystalle sind sehr vollkommen spaltbar nach {100}. Auf {101} bildet die eine Hauptrichtung einen Winkel von ca. 16—26° mit der Richtung der b-Achse.«

2(?)-Chlor-4'-nitro-benzophenon, (2?) $Cl.C_6H_4.CO.C_6H_4.NO_2$ (4).

Diese Verbindung ließ sich herstellen:

a) Durch Oxydation des 2-Chlor-4'-nitro-diphenylmethans mittels Chromsäure in Essigsäurelösung.

Das erhaltene 2-Chlor-4'-nitro-benzophenon wurde durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt; aus Benzol krystallisierte es in großen, klaren Krystallen. Schmp. 107.5° (T. A. K.), $Sdp._{10}$ 229° (T. A.).

b) Als Nebenprodukt bei der Einwirkung von 4-Nitrobenzoylchlorid auf Chlorbenzol.

Die alkoholische Mutterlauge (A), welche vom rohen Chlor-4-nitro-benzophenon herrührte, wurde abgedampft. Neben den Krystallen der *para*-Verbindung setzten sich schwerere Krystalle ab, welche durch Aufschlemmung aus der Mischung getrennt wurden. Die Reinigung geschah durch Umkrystallisation aus Benzol. Schmp. 107.5° (T. A. K.). Der Mischschmelzpunkt der beiden Produkte war ebenfalls 107.5°.

Aus Benzol setzte sich das 4-Chlor-4'-nitro-benzophenon in großen Krystallen ab, welche an der Luft verwitterten; das 2-Chlor-4'-nitrobenzophenon aber krystallisiert ohne Krystallbenzol. Es läßt sich diese Wahrnehmung als Kriterium für die Reinheit der *ortho*-Verbindung verwenden, und obendrein als Trennungsmethode, indem sich die verwitterten Krystalle leicht zwischen den nicht verwitterten heraussuchen lassen. Die kleine Menge 2-Chlor-4'-nitro-benzophenon ließ keine weiteren Untersuchungen zu.

0.1817 g Sbst.[1]): 0.3970 g CO_2, 0.0492 g H_2O. — 0.1816 g Sbst.: 8.6 ccm N (16°, 765 mm). — 0.1436 g Sbst.: 0.0796 g AgCl.

$C_{13}H_8O_3NCl$. Ber. C 59.65, H 3.05, N 5.35, Cl 13.57.
Gef. » 59.58, » 3.03, » 5.53, » 13.70.

Die Messung der Krystalle des 2-Chlor-4'-nitro-benzophenons wurde von Hrn. Prof. Dr. Jaeger (Groningen) gütigst übernommen.

Er schreibt:

»Aus Benzol krystallisiert die Verbindung in großen, weingelben, schön geformten Krystallen, welche sehr glänzend sind und konstante Winkelwerte aufweisen. Aus Essigester ebenfalls in dicken, flachen oder in prismatischen Formen, welche jedoch in der Zone der b-Achse öfters schwankende Winkelwerte haben.

---

[1]) Sämtliche Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoff-Bestimmungen verdanke ich Hrn. J. Dorsman, Custos am hiesigen Institut.

Rhombisch-bipyramidal.

a : b : c = 2.6857 : 1 : 1.7153.

Beobachtete Formen:

a = {100}, vorherrschend,
c = {001}, groß und glänzend,
o = {111} und
m = {210} beide gut entwickelt und scharf reflektierend,
b = {010}, schmal, und ebenso
p = {410},
r = {102} und
s = {101} gut entwickelt und scharf reflektierend.

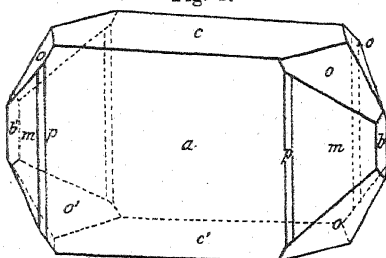



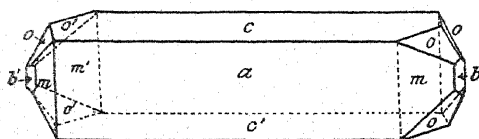
Fig. 2.

2-Chlor-4'-nitro-benzophenon.
(Aus Benzol).

Fig. 2a.

2-Chlor-4'-nitro-benzophenon.
(Aus Aethylacetat).

		Gef.:	Ber.:
a : o	= (100) : (111)	=* 72° 10½'	—
c : o	= (001) : (111)	=* 61° 21'	—
o : o	= (111) : ($\bar{1}$11)	= 35° 49'	35° 49'
o : o	= (111) : (11$\bar{1}$)	= 57° 18'	57° 18'
a : p	= (100) : (410)	= 34° 0'	33° 53'
p : m	= (410) : (210)	= 19° 29'	19° 26½'
m : b	= (210) : (010)	= 36° 33'	36° 40½'
a : m	= (100) : (210)	= 53° 29'	53° 19½'
o : m	= (111) : (210)	= 32° 28'	32° 31'
o : b	= (111) : (010)	= 34° 38'	34° 40'
o : o	= (111) : ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)	= 69° 16'	69° 21'
o : m	= ($\bar{1}\bar{1}$1) : (210)	= 61° 43'	61° 40'
o : p	= (111) : (410)	= 44° 24'	44° 32'
a : r	= (100) : (102)	= 72° 26'	72° 36½'
a : s	= (100) : (101)	= 57° 45'	57° 36'
s : s	= (101) : (102)	= 14° 35'	15° 0½'
r : c	= (102) : (001)	= 17° 20'	17° 23½'

Fig. 2b.

2-Chlor-4'-nitro-benzophenon.
(Aus Aethylacetat).

Vielleicht ist eine wenig deutliche Spaltbarkeit nach {010} vorhanden; wahrscheinlich ist {010} gleichfalls die optische Achsenebene.«

2 (?)-Chlor-4'-amino-benzophenon,
(2 ?) $Cl.C_6H_4.CO.C_6H_4.NH_2$ (4).

Zu einer heißen Lösung von 6.5 g 2-Chlor-4'-nitro-benzophenon in 40 ccm Essigsäure wurde eine heiße Lösung von 25 g krystallisiertem Zinnchlorür in 30 ccm Salzsäure (spez. Gewicht 1.195) gegeben und 2 Stdn. lang auf dem Dampfbade erhitzt. Dann wurden Wasser, Eis und Kaliumhydroxyd im Überschuß hinzugefügt. Der Niederschlag wurde zuerst aus verdünntem Alkohol, dann aus Benzol umkrystallisiert. Schmp. 112° (T. A. K.). Aus Essigester setzte sich das Produkt in guten Krystallen ab.

0.1712 g Sbst.: 0.4231 g CO_2, 0.0662 g H_2O. — 0.1824 g Sbst.: 9.7 ccm N (16°, 761 mm). — 0.1418 g Sbst.: 0.0886 g AgCl.

$C_{13}H_{10}ONCl$. Ber. C 67.38, H 4.31, N 6.04, Cl 15.33.
Gef. » 67.40, » 4.33, » 6.12, » 15.44.

Der Güte des Hrn. Prof. Dr. Jaeger (Groningen) verdanke ich folgende krystallographische Bestimmungen:

»Aus Essigester setzt sich die Verbindung in schönen, weingelben und dickprismatischen Krystallen ab, welche sehr konstante Winkelwerte haben.

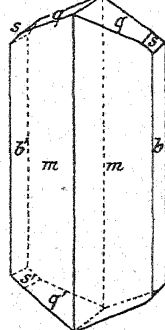
Monoklin-prismatisch.
a : b : c = 0.5141 : 1 : 0.4824.
$\beta = 81^0\ 5'$.

Beobachtete Formen:

m = {110}, q = {011} und b = {010} stark entwickelt und vorzügliche Spiegelbilder liefernd,

s = {021}, viel schmäler als q, jedoch stark glänzend.

		Gef.:	Ber.:
q : q	= (011) : (0$\bar{1}$1)	=* 50° 57½'	—
b : m	= (010) : (110)	=* 63° 4½'	—
m : q	= (110) : (011)	=* 71° 22'	—
m : m	= (110) : (1$\bar{1}$0)	= 53° 51'	53° 51'
b : s	= (010) : (021)	= 46° 11'	46° 22½'
s : q	= (021) : (011)	= 18° 30'	18° 9'
m : q	= (110) : (0$\bar{1}$1)	= 94° 0'	94° 1'
m : s	= (110) : (0$\bar{2}$1)	= 102° 15'	102° 17'
m : s	= (110) : (021)	= 65° 25'	65° 38½'

Fig. 3.

2-Chlor-4'-amino-benzophenon.

Sehr vollkommene Spaltbarkeit nach {010}.

Die optische Achsenebene ist senkrecht auf {010}; außergewöhnlich starke, gekreuzte Dispersion. Nach {010} bildet eine optische Hauptrichtung, im scharfen Winkel β, 20° mit der Richtung der c-Achse.«

4-Chlor-4'-amino-benzophenon,
(4) $Cl.C_6H_4.CO.C_6H_4.NH_2$ (4),

wurde erhalten durch Reduktion der entsprechenden Nitroverbindung. Hierzu wurde eine heiße Lösung von 13 g 4-Chlor-4'-nitro-benzophenon in 75 ccm Alkohol in eine heiße Lösung von 45 g krystallisiertem Zinnchlorür in 50 ccm Salzsäure (spez. Gewicht 1.195) gebracht.

Nach Beendigung der ziemlich heftigen Reaktion wurde noch während 2 Stdn. auf dem Dampfbade erhitzt, darauf Wasser hinzugefügt und mit Kaliumhydroxyd übersättigt. Der Niederschlag wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute über 95 %. Durch Destillation im Vakuum ($Sdp._{14}$ 262°) (T. A.) wurde die Farbe noch etwas heller. Schmp. 104.5° (T. A. K.).

0.1784 g Sbst.: 0.4404 g CO_2, 0.0680 g H_2O. — 0.1908 g Sbst.: 10.3 ccm N (14°, 753 mm). — 0.1297 g Sbst.: 0.0806 g AgCl.

$C_{13}H_{10}ONCl$. Ber. C 67.38, H 4.31, N 6.04, Cl 15.33.
Gef. » 67.32, » 4.27, » 6.25, » 15.36.

Einwirkung alkoholischer Kalilauge[1]) auf 4-Chlor-4'-amino-benzophenon.

5 g dieser Verbindung wurden mit 250 ccm alkoholischer Kalilauge während zwei Tagen erhitzt, darauf in Wasser gegossen und der Alkohol auf dem Dampfbade abgedampft und filtriert; dem Filtrat wurde Salpetersäure zugefügt. Nach einigen Stunden wurde filtriert; auf Zugabe von Silbernitrat entstand ein geringer Niederschlag.

Der Rückstand wurde aus Alkohol umkrystallisiert, im Vakuum destilliert und wieder aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 184.5° (T. A. K.), d. h. der Schmelzpunkt des 4-Chlor-4'-amino-benzophenons. Eine Mischprobe hatte denselben Schmelzpunkt.

4-Brom-4'-nitro-benzophenon[2]), (4) $Br.C_6H_4.CO.C_6H_4.NO_2$ (4), wurde bereitet:

a) Aus 4-Nitro-benzoylchlorid, Brom-benzol und Aluminiumchlorid.

Eine Mischung von 93 g 4-Nitro-benzoylchlorid, 75 ccm Brombenzol und 75 g Aluminiumchlorid wurde im Ölbade auf 75—85° erhitzt; nach der Beendigung der Chlorwasserstoff-Entwicklung ging die

[1]) Zur Bereitung der alkoholischen Kalilauge wurde 1 g Kaliumhydroxyd in 5 ccm Alkohol gelöst. Zum eventuellen Nachweis von Halogen wurde Kaliumhydroxyd Ia »Merck« angewandt.

[2]) Für die Konstitutionsbestimmung siehe die folgende Abhandlung.

Verarbeitung in der bekannten Weise vor sich. Das rohe Brom-nitro-benzophenon wurde aus Alkohol umkrystallisiert, im Vakuum destilliert und aus Alkohol umkrystallisiert, bis der Schmelzpunkt sich nicht mehr änderte. (Die alkoholische Mutterlauge (A) enthält die isomere (*ortho?*)-Verbindung; siehe unten.)

Schmelzpunkt des 4-Brom-4'-nitro-benzophenons[1] 125° (T. A. K.), nach dem Erstarren bisweilen 110°. $Sdp._{16}$ 264° (T. A.).

b. Aus 4-Nitro-benzylchlorid, Brom-benzol und Aluminiumchlorid, und durch Oxydation des gebildeten Diphenyl-methan-Derivats.

Eine Mischung von 68 g 4-Nitro-benzylchlorid, 55 ccm Brombenzol, 60 g Aluminiumchlorid und 150 ccm Schwefelkohlenstoff wurde einen Tag lang im Wasserbade auf 60° erhitzt und dann in der bekannten Weise verarbeitet. Die braune Masse wurde in Essigsäurelösung mit Chromsäure durch Kochen auf dem Luftbad oxydiert. Durch Ausgießen in Wasser wurde ein fast farbloses Produkt erhalten, welches aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Die gebildeten Krystalle wurden umkrystalliert, bis sich der Schmelzpunkt nicht mehr änderte; er lag dann bei 125° (T. A. K.), d. i. der Schmelzpunkt des nach a gleichfalls erhaltenen 4-Brom-4'-nitro-benzophenons. Eine Mischprobe zeigte denselben Schmelzpunkt.

0.1967 g Sbst.: 8.1 ccm N (18°, 755 mm).

$C_{13}H_8O_3NBr$. Ber. N 4.57. Gef. N 4.70.

Die alkoholische Mutterlauge (B) enthält die isomere (*ortho?*)-Verbindung; siehe unten.

2(?)-Brom-4'-nitro-benzophenon,
(2 ?) Br . C_6H_4 . CO . C_6H_4 . NO_2 (4).

Die alkoholische Mutterlauge (A) wurde eingedampft, der Rückstand im Vakuum destilliert. Durch Umkrystallisation aus Alkohol setzten sich zwei Arten von Krystallen ab, nämlich ziemlich dünne, leichte Nädelchen und schwerere Krystalle. Dieselben ließen sich durch Aufschlemmung ziemlich leicht trennen und aus Alkohol reinigen. (Aus den Mutterlaugen, die wiederholt konzentriert wurden, waren wieder neue Mengen beider Krystalle erhältlich; zuletzt setzte sich eine flaumige Masse ab, der die beiden oben genannten Krystallarten beigemischt waren. Diese Mischung wurde nicht weiter untersucht.) Die leichten Krystalle waren die des 4-Brom-4'-nitro-benzophenons, die

[1]) Böeseken (R. 28, 108 [1909]) gibt als Schmelpunkt 134°; es ist dies wahrscheinlich ein Druck- oder Schreibfehler für 124°.

schweren mutmaßlich die des 2-Brom-4'-nitro-benzophenons. Die Reinigung geschah durch Umkrystallisation aus Alkohol. Schmelzpunkt des 2-Brom-4'-nitro-benzophenons 109.5° (T.A.K.), $Sdp._{10}$ 239° (T.A.).

Die alkoholische Mutterlauge (B) wurde ebenso verarbeitet wie die aus a erhaltene; auch hier bildeten sich schwere Krystalle. Schmp. 109.5° (T. A. K.). Dieselben erwiesen sich identisch (Mischschmelzpunkt) mit dem aus der Mutterlauge (A) erhaltenen mutmaßlichen 2-Brom-4'-nitro-benzophenon.

Die geringe Menge 2-Brom-4'-nitro-benzophenon erlaubte keine weiteren Untersuchungen.

0.1831 g Sbst.: 0.3405 g CO_2, 0.0454 g H_2O. — 0.1868 g Sbst.: 7.7 ccm N (19°, 764 mm). — 0.1040 g Sbst.: 0.0646 g AgBr.

$C_{13}H_8O_3NBr$. Ber. C 50.98, H 2.61, N 4.57, Br 26.14.
Gef. » 50.71, » 2.74, » 4.74, » 26.14.

4-Brom-4'-amino-benzophenon, (4) $Br.C_6H_4.CO.C_6H_4.NH_2$ (4).

15 g 4-Brom-4'-nitro-benzophenon wurden heiß gelöst in 75 ccm Essigsäure und eine heiße Lösung von 40 g krystallisiertem Zinnchlorür in 100 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1.195) hinzugefügt. Nach Beendigung der heftigen Reaktion wurde noch eine Stunde lang gekocht. Dann wurden Wasser und Eis zugegeben und mit Kaliumhydroxydlösung übersättigt. Der Niederschlag wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute über 95 %. Aus Essigester setzten sich gut ausgebildete Krystalle ab. Schmp. 196.5° (T. A. K.), $Sdp._{15}$ 279° (T. A.) unter geringer Zersetzung.

0.1859 g Sbst.: 0.3866 g CO_2, 0.0622 g H_2O. — 0.1980 g Sbst.: 9.0 ccm N (18°, 767 mm). — 0.2187 g Sbst.: 0.1502 g AgBr.

$C_{13}H_{10}ONBr$. Ber. C 56.52, H 3.62, N 5.07, Br 28.98.
Gef. » 56.71, » 3.75, » 5.27, » 29.22.

Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf 4-Brom-4'-amino-benzophenon.

1 g 4-Brom-4'-amino-benzophenon wurde mit 250 ccm alkoholischer Kalilauge zwei Tage lang gekocht; dann wurde Wasser hinzugefügt und der Alkohol auf dem Dampfbade abgedampft; nach der Abkühlung wurde filtriert. Dem Filtrat wurde Salpetersäure zugegeben, darauf wurde filtriert. Auf Zugabe von Silbernitrat entstand ein geringer Niederschlag.

Der Rückstand wurde aus Alkohol umkrystallisiert, im Vakuum destilliert und von neuem aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 196.5° (T. A. K.), d. h. der Schmelzpunkt des 4-Brom-4'-amino-benzophenons. Eine Mischprobe hatte denselben Schmelzpunkt.

3.3'-Diamino-benzophenon[1]),
(3) $NH_2 . C_6H_4 . CO . C_6H_4 . NH_2$ (3).

Einwirkung alkoholischer Kalilauge.

5 g 3.3'-Diamino-benzophenon (Schmp. 150—160°) wurden mit 200 ccm alkoholischer Kalilauge zwei Tage lang gekocht. Darauf wurde die Masse in Wasser gegossen, der Alkohol auf dem Dampfbade eingeengt und bis zu kleinem Volumen eingedampft. Der Rückstand wurde unter Zusatz von Kohle mit Alkohol erhitzt und filtriert; darauf wurde Wasser zugegeben bis zur Trübung, und der geformte Niederschlag zweimal aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 150—160°; eine Mischprobe mit 3.3'-Diamino-benzophenon zeigte denselben Schmelzpunkt. Hier lag also offenbar unverändertes 3.3'-Diamino-benzophenon vor, was sich weiter feststellen ließ durch Behandlung des Produktes mit Natrium-amalgam, wodurch es in 3.3'-Diamino-benzhydrol[2]) überging. (Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt 128.5° (T. A. K.).

Alle alkoholischen Mutterlaugen wurden zusammengetan, bis zu kleinem Volumen eingedampft und einige Zeit stehen gelassen. Es bildeten sich neben einigen wenigen Nädelchen andere Krystalle; diese wurden gesammelt und zuerst aus Benzol, darauf aus Wasser umkrystallisiert. Schmp. 128.5° (T. A. K.). Es ist dies der Schmelzpunkt des 3.3'-Diamino-benzhydrols. Eine Mischprobe hatte denselben Schmelzpunkt.

Nach zweitägiger Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf 3.3'-Diamino-benzophenon war also die Reaktion noch nicht beendet, da neben dem Reduktionsprodukt noch unverändertes Ausgangsmaterial anwesend war.

---

[1]) In einer früheren Publikation (B. **48**, 1036 [1915]) wurde erwähnt, daß öfters ein unscharfer Schmelzpunkt gefunden wurde. Bei der Wiederholung der Darstellung wurde konstatiert, daß bisweilen das Schmelzen unter mehr oder weniger heftigem Aufbrausen stattfand; v. Baeyer (A. **354**, 182 [1907]) gibt an, daß dieses Verhalten regelmäßig vorkommt. Zu eingehender Untersuchung wurde eine Probe (aus Alkohol umkrystallisiert und 2 Stunden lang im Dampfschrank getrocknet), welche im Capillarrohr erhitzt, stark aufbrauste, in einem Destillierkölbchen erhitzt. Es destillierte eine geringe Menge Flüssigkeit, welche mit farbloser Flamme brannte: offenbar Alkohol. Ich beabsichtige, dieser Erscheinung weiter nachzuforschen und dazu mehr Material zu bereiten.

Das 3.3'-Diamino-benzophenon läßt sich nur in kleiner Menge bei gutem Vakuum fast unzersetzt destillieren. $Sdp._{11}$ 285°. (T. A.).

[2]) Montagne, B. 48, 1037 [1915].

4-Brom-3.3'-diamino-benzophenon[1]),
(4) Br . (3) NH_2 . C_6H_3 . CO . C_6H_4 . NH_2 (3).

Einwirkung alkoholischer Kalilauge.

5 g dieser Verbindung wurden mit 50 ccm alkoholischer Kalilauge 2 Tage lang erhitzt, darauf in Wasser gegossen. Der Alkohol wurde auf dem Wasserbade abgedampft und filtriert. Das Filtrat gab nach Ansäuern mit Salpetersäure und Filtrieren auf Zugabe von Silbernitrat einen ziemlich beträchtlichen Niederschlag. Der Rückstand wurde zuerst aus wäßrigem Alkohol umkrystallisiert unter Zusatz von Kohle, darauf aus Alkohol und schließlich aus wäßrigem Alkohol. Das 4-Brom-3.3'-diamino-benzhydrol krystallisierte in nahezu farblosen Krystallen vom Schmp. 110.5° (T. A. K.).

0.1709 g Sbst.: 0.3349 g CO_2, 0.0694 g H_2O. — 0.1848 g Sbst.: 15.8 ccm N (18°, 759 mm). — 0.1406 g Sbst.: 0.0909 g AgBr.

$C_{13}H_{13}ON_2Br$. Ber. C 53.24, H 4.43, N 9.55, Br 27.30.
Gef. » 53.44, » 4.55, » 9.81, » 27.51.

Aus den Mutterlaugen setzte sich neben obengenanntem Benzhydrol in sehr kleiner Menge ein gelbes Produkt ab, welches dem Anschein nach 4-Brom-3.3'-diamino-benzophenon war. Die äußerst geringe Menge erlaubte keine weiteren Untersuchungen.

Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf 4-Brom-3.3'-diamino-benzhydrol.

1 g 4-Brom-3.3'-diamino-benzhydrol wurde in 10 ccm alkoholischer Kalilauge zwei Tage lang gekocht, darauf in Wasser gegossen, der Alkohol auf dem Dampfbade abgedampft und filtriert. Dem Filtrat wurde Salpetersäure in kleinem Übermaß zugegeben und am nächsten Tage filtriert. Auf Zugabe von Silbernitrat entstand kaum eine Spur eines Niederschlages.

4.4'-Dichlor-3.3'-diamino-benzophenon[2]),
(4)Cl.(3)NH_2.C_6H_3.CO.C_6H_3.NH_2(3) . Cl(4).

Einwirkung alkoholischer Kalilauge.

5 g 4.4'-Dichlor-3.3'-diamino-benzophenon wurden 2 Tage lang unter Zusatz von 150 ccm alkoholischer Kalilauge im Ölbade gekocht, darauf in Wasser gegossen; der Alkohol wurde auf dem Dampfbade abgedampft. Der Niederschlag wurde abfiltriert, zuerst aus Wasser, darauf aus einer Mischung von Benzol und Petroleumäther, dann wieder aus Wasser umkrystallisiert.

---

[1]) Siehe die folgende Abhandlung.
[2]) Montagne, B. 48, 1030 [1915].

Das also erhaltene Produkt, das 4.4'-Dichlor-3.3'-diamino-benzhydrol, schmilzt bei 118.5° (T. A. K.).

0.1792 g Sbst.: 0.3617 g CO_2, 0.0695 g H_2O. — 0.1809 g Sbst.: 16.0 ccm N (19°, 755 mm). — 0.1950 g Sbst.: 0.1972 g AgCl.

$C_{13}H_{12}ON_2Cl_2$. Ber. C 55.12, H 4.24, N 9.89, Cl 25.08.
Gef. » 55.04, » 4.34, » 10.05, » 25.00.

Die alkalische Mutterlauge wurde mit Salpetersäure angesäuert und am nächsten Tage filtriert; dem Filtrat wurde Silbernitrat zugegeben; es entstand eine äußerst geringe Spur eines Niederschlages.

Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf 4.4'-Dichlor-3.3'-diamino-benzhydrol.

2 Tage lang wurden 2.5 g 4.4'-Dichlor-3.3'-diamino-benzhydrol mit 25 ccm alkoholischer Kalilauge gekocht, dann in Wasser gegossen. Es wurde der Alkohol auf dem Dampfbade abgedampft und filtriert. Dem Filtrat wurde Salpetersäure im Überschuß zugegeben; am nächsten Tage wurde filtriert. Es entstand auf Zugabe von Silbernitrat kein Niederschlag.

4.4'-Dibrom-3.3'-diamino-benzophenon[1]), (4)Br.(3)NH_2.C_6H_3.CO.C_6H_3.NH_2(3).Br(4).

Einwirkung alkoholischer Kalilauge.

5 g 4.4'-Dibrom-3.3'-diamino-benzophenon wurden 2 Tage lang in 50 ccm alkoholischer Kalilauge im Ölbade gekocht, darauf in Wasser gegossen. Der Alkohol wurde auf dem Dampfbad abgedampft, darauf wurde abfiltriert. Der Niederschlag wurde zweimal aus Wasser umkrystallisiert, darauf, wo nötig unter Zusatz von Kohle, in Benzol gelöst, filtriert, mit Petroleumäther präzipitiert und schließlich aus wäßrigem Alkohol umkrystallisiert, daraus er sich in guten, nur schwach gefärbten Nädelchen absetzt.

Das also erhaltene Produkt, das 4.4'-Dibrom-3.3'-diamino-benzhydrol, schmilzt bei 126° (T. A. K.).

0.1504 g Sbst.: 0.2327 g CO_2, 0.0450 g H_2O. — 0.1738 g Sbst.: 11.7 ccm N (17.5°, 753 mm). — 0.1643 g Sbst.: 0.1658 g AgBr.

$C_{13}H_{12}ON_2Br_2$. Ber. C 41.93, H 3.22, N 7.52, Br 43.01.
Gef. » 42.19, » 3.22, » 7.68, » 42.94.

Mittels Salpetersäure wurde die alkalische Mutterlauge neutralisiert, einen Tag stehen gelassen, dann filtriert. Zugabe von Silbernitrat rief in dem Filtrat einen ziemlich großen Niederschlag hervor.

---

[1]) Montagne, B. 48, 1033 [1915]. Bisweilen wurde als Schmelzpunkt des 4.4'-Dibrom-3.3'-diamino-benzophenons 168° gefunden, nach dem Erstarren 178.5—179°.

Einwirkung von Natrium-amalgam und Alkohol bei Zimmertemperatur.

5 g 4.4'-Dibrom-3.3'-diamino-benzophenon wurden in 500 ccm Alkohol suspendiert, dann 60 g 6-prozentiges Natrium-amalgam hinzugetan; nach acht Tagen war noch nicht alles Benzophenon gelöst. Es wurde nun filtriert und das Übermaß an Natriumhydroxyd mittels Salzsäure entfernt, darauf wurde der Alkohol auf dem Dampfbad abgedampft. Der Niederschlag wurde filtriert, mit Wasser ausgekocht, darin sich so gut wie nichts löste, darauf aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 178.5—179° (T. A. K.); es ist dies der Schmelzpunkt des Ausgangsmaterials. Eine Mischprobe hatte denselben Schmelzpunkt. Es hatte also unter diesen Umständen keine Reduktion stattgefunden.

Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf 4.4'-Dibrom-3.3'-diamino-benzhydrol.

2.5 g 4.4'-Dibrom-3.3'-diamino-benzhydrol wurden in 25 ccm alkoholischer Kalilauge zwei Tage lang gekocht, dann in Wasser gegossen, der Alkohol auf dem Dampfbad abgedampft und filtriert. Dem Filtrat wurde Salpetersäure in kleinem Übermaß zugegeben und am nächsten Tage filtriert. Auf Zugabe von Silbernitrat entstand kaum eine Spur eines Niederschlages.

---

236. P. J. Montagne: Über die Nitrierung des 4-Brom- und des 4-Chlor-benzophenons.

[Mitt. aus dem Laboratorium für Organische Chemie der Universität Leiden.]

(Eingegangen am 16. August 1916.)

Bei der Nitrierung des 4-Brom-benzophenons mit wasserfreier Salpetersäure unter Wasserkühlung ließe sich annehmen, daß drei isomere Brom-dinitro-benzophenone entstehen würden, nämlich:

I. 4-Brom-3.3'-dinitro-benzophenon (Hauptprodukt);
II. 4-Brom-3.2'-dinitro-benzophenon (Nebenprodukt);
III. 4-Brom-3.4'-dinitro-benzophenon (geringes Nebenprodukt).

Tatsächlich gelang es, aus dem rohen Nitrierungsprodukt drei Brom-dinitro-benzophenone zu isolieren, deren Konstitution noch festzustellen wäre. Feststeht bis jetzt nur, daß in allen dreien das Brom-Atom sich in der *para*-Stellung befindet; die Stellung der beiden eingetretenen Nitro-Gruppen ist gänzlich unbekannt.

Die Konstitutionsbestimmung geschah folgendermaßen:

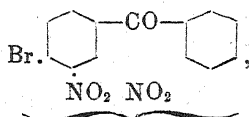
Das Hauptprodukt I erwies sich als identisch

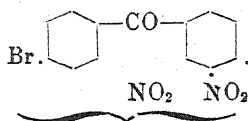
a) mit dem Hauptprodukt Ia der Nitrierung des 4-Brom-3-nitro-benzophenons;

b) mit dem auf folgendem Wege erhaltenen Hauptprodukt:

Brombenzol + 3-Nitro-benzoylchlorid ⟶ x-Brom-3'-nitro-benzophenon (A) ⟶ Nitrierungsprodukt des x-Brom-3'-nitro-benzophenons Ib.

Die Konstitution des Produktes Ia ist:

Br.C_6H_3—CO—C_6H_4,
NO_2 NO_2

die des Produktes Ib:

Br.C_6H_3—CO—C_6H_4.
NO_2 NO_2

Aus I = Ia = Ib läßt sich die Struktur des Produktes I feststellen: 4-Brom-3.3'-dinitro-benzophenon.

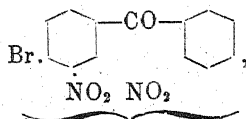
Das Nebenprodukt II erwies sich identisch

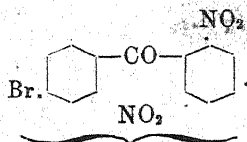
a) mit dem Nebenprodukt IIa der Nitrierung des 4-Brom-3-nitro-benzophenons,

b) mit dem auf folgendem Wege erhaltenen Hauptprodukt:

Brombenzol + 2-Nitro-benzylchlorid ⟶ x-Brom-2'-nitro-diphenylmethan ⟶ x-Brom-2'-nitro-benzophenon (B) ⟶ Nitrierung des x-Brom-2'-nitro-benzophenons IIb.

Die Konstitution des Produktes IIa ist:

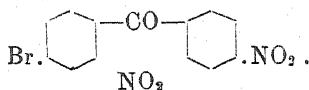
Br.C_6H_3—CO—C_6H_4,
NO_2 NO_2

die des Produktes IIb:

NO_2
Br.C_6H_3—CO—C_6H_4.
NO_2

Aus II = IIa = IIb folgt, daß die Struktur des Produktes II ist: 4-Brom-3.2'-dinitro-benzophenon.

Das zweite Nebenprodukt III erwies sich identisch mit dem Hauptprodukt, das auf folgendem Wege erhalten wurde:

Brombenzol + 4-Nitro-benzoylchlorid ⟶ x-Brom-4'-nitro-benzophenon (C) ⟶ Nitrierung des x-Brom-4'-nitro-benzophenons IIIa.

Die Konstitution des Produktes IIIa =

$$\mathrm{Br.C_6H_3(NO_2)}\text{—CO—}\mathrm{C_6H_4.NO_2}.$$

Für das Produkt III läßt sich hieraus die Stellung einer Nitro-Gruppe feststellen; über die Stellung der zuletzt eingeführten Nitro-Gruppe sagt es jedoch nichts aus.

Ganz festgestellt wurde die Struktur folgenderweise: Das 4-Brom-dinitro-benzophenon IIIa wurde zu 4-Brom-diamino-benzophenon reduziert. Letzteres geht durch Kochen mit Alkohol und Natrium-amalgam in Diamino-benzhydrol IIIb über. Dieses Diamino-benzhydrol ist identisch mit dem 3.4'-Diamino-benzhydrol, das folgenderweise hergestellt wurde:

Nitrobenzol + 4-Nitro-benzylalkohol ⟶ 3.4'-Dinitro-diphenyl-methan ⟶ 3.4'-Dinitro-benzophenon ⟶ 3.4'-Diamino-benzophenon ⟶ 3.4'-Diamino-benzhydrol.

Hieraus geht hervor, daß ebenfalls in dem Produkt IIIa die beiden Amino-Gruppen sich in der Stellung 3.4' befinden und demnach auch die beiden Nitro-Gruppen im Produkt III diese Stellung einnehmen. Aus III = IIIa folgt, daß in dem Kerne, welcher nicht das Brom-Atom enthält, die Nitro-Gruppe sich in der Stellung 4 befindet; die Konstitution ist also: 4-Brom-3.4'-dinitro-benzophenon.

Aus dem oben Gesagten ergibt sich ebenfalls die Konstitution der drei oben genannten Brom-nitro-benzophenone:

1. Durch Einwirkung des 3-Nitro-benzoylchlorids auf Brombenzol entstand als Hauptprodukt die Verbindung x-Brom-3'-nitro-benzophenon (A); daß aus dieser Verbindung dasselbe Brom-dinitro-benzophenon entsteht, wie aus 4-Brom-benzophenon, beweist, daß hier das Brom-Atom die Stellung 4 einnimmt.

2. Durch Einwirkung des 2-Nitro-benzylchlorids auf Brombenzol und nachheriger Oxydation entsteht als Hauptprodukt ein x-Brom-2'-nitro-benzophenon (B); daß auch darin das Brom-Atom in der Stellung 4 steht, erwies sich dadurch, daß das Produkt durch Nitrierung in das nämliche Brom-dinitro-benzophenon übergeht, wie das 4-Brom-benzophenon.

3. Durch Einwirkung von 4-Nitro-benzoylchlorid auf Brombenzol entsteht als Hauptprodukt x-Brom-4'-nitro-benzophenon (C); auch hier wurde festgestellt, daß das Brom-Atom in der Stellung 4 steht, dadurch, daß das Produkt durch Nitrierung in dasselbe Brom-dinitro-benzophenon übergeht, wie das 4-Brom-benzophenon.

Für die verschiedenen Chlor-Verbindungen gilt vollkommen dasselbe, was für die Brom-Verbindungen festgestellt wurde; indem man

in dem Vorangehenden immer Chlor statt Brom liest, ergibt sich eine Übersicht über die Resultate, welche bei den Chlor-Verbindungen erhalten wurden.

Für das aus Nitro-benzol und 3-Nitro-benzylalkohol erhaltene 3.3'-Dinitro-benzophenon ist von früheren Untersuchern die Stellung der beiden Nitro-Gruppen festgestellt worden. (In einer früheren Publikation [1]) haben diese Resultate Verwendung gefunden.) Im völligen Einklang hiermit stehen die Befunde meiner jetzigen Untersuchung. Es entstand aus 3.3'-Dinitro-benzophenon dasselbe Diamino-benzhydrol, wie aus 4-Brom-3.3'-dinitro-benzophenon, für das die Stellung der beiden Nitro-Gruppen auf ganz anderm Wege festgestellt worden ist.

Experimenteller Teil.

4-Brom-2'-nitro-benzophenon, (4) $Br.C_6H_4.CO.C_6H_4.NO_2$ (2).

Eine Mischung von 34 g 2-Nitro-benzylchlorid, 30 g Aluminiumchlorid, 35 ccm Brombenzol und 200 ccm Schwefelkohlenstoff wurde einige Stunden lang im Wasserbade auf 60° erhitzt; nach Abkühlung wurde Wasser hinzugefügt; die Schwefelkohlenstoffschicht wurde filtriert und auf dem Dampfbade eingedampft. Das rohe Chlor-nitrodiphenylmethan wurde in Essigsäurelösung mit Chromsäure oxydiert, dann in Wasser gegossen. Der Niederschlag wurde aus Alkohol umkrystallisiert, wonach das Produkt im Vakuum destilliert und mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert wurde, bis der Schmelzpunkt sich nicht mehr änderte. $Sdp._{11}$ 248° (T. A.)[2]), Schmp. 156° (T. A. K.). Die Ausbeute war sehr gering.

0.1872 g Sbst.[3]): 0.3499 g CO_2, 0.0448 g H_2O. — 0.1846 g Sbst.: 7.7 ccm N (19°, 761 mm). — 0.1511 g Sbst.: 0.0931 g AgBr.

$C_{13}H_8O_3NBr$. Ber. C 50.98, H 2.61, N 4.57, Br 26.14.
Gef. » 50.98, » 2.68, » 4.77, » 26.22.

4-Brom-3.2'-dinitro-benzophenon,
(4) Br . (3) $NO_2 . C_6H_3 . CO . C_6H_4 . NO_2$ (2).

Das 4-Brom-2'-nitro-benzophenon wurde unter Wasserkühlung in das 5-fache Quantum wasserfreier Salpetersäure gebracht, darauf in Wasser gegossen und der Niederschlag aus Alkohol umkrystallisiert, darin es schwer löslich ist. Schmp. 150° (T. A. K.); Schmelzpunkt nach dem Erstarren 143.5° (T. A. K.).

---

[1]) B. 48, 1036 [1915].

[2]) T. A. = Anschütz-Thermometer; T. A. K. = Thermometer nach Anschütz, von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt kontrolliert.

[3]) Sämtliche Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoff-Bestimmungen verdanke ich Hrn. J. Dorsman, Custos am hiesigen Institut.

0.1918 g Sbst.: 0.3118 g CO_2, 0.0369 g H_2O. — 0.1661 g Sbst.: 11.8 ccm N (18°, 764 mm). — 0.1270 g Sbst.: 0.0680 g AgBr.

$C_{13}H_7O_5N_2Br$. Ber. C 44.44, H 1.99, N 7.97, Br 22.50.
Gef. » 44.35, » 2.15, » 8.21, » 22.78.

4-Brom-3'-nitro-benzophenon, (4) Br . C_6H_4 . CO . C_6H_4 . NO_2 (3).

Eine Mischung von 46.5 g 3-Nitro-benzoylchlorid, 35 g Aluminiumchlorid und 40 ccm Brombenzol wurde im Ölbade auf 80—90° erhitzt, bis die Chlorwasserstoff-Entwicklung nahezu beendet war, darauf in der bekannten Weise aufgearbeitet. Das rohe Brom-nitrobenzophenon wurde im Vakuum destilliert und aus Alkohol umkrystallisiert. Das erhaltene 4-Brom-3'-nitro-benzophenon wurde umkrystallisiert, bis sich der Schmelzpunkt nicht mehr änderte. Schmp. 109.5° (T. A. K.); Sdp.$_{11}$ 254° (T. A.).

0.1775 g Sbst.: 0.3323 g CO_2, 0.0431 g H_2O. — 0.1784 g Sbst.: 7.3 ccm N (16°, 747 mm). — 0.1563 g Sbst.: 0.0957 g AgBr.

$C_{13}H_8O_3NBr$. Ber. C 50.98, H 2.61, N 4.57, Br 26.14.
Gef. » 51.05, » 2.72, » 4.66, » 26.05.

Die alkoholische Mutterlauge wurde trocken gedampft, der Trockenrest im Vakuum destilliert und in Alkohol gelöst; es setzte sich noch 4-Brom-3'-nitro-benzophenon ab. Die hierbei erhaltene Mutterlauge wurde bis zu kleinem Volumen eingedampft. In der etwas zähen Masse setzten sich nach einiger Zeit kleine, kompakte Krystalle ab. Diese wurden herausgesucht und aus Alkohol umkrystallisiert. Der Rest wurde einige Male mit wenig Alkohol ausgekocht; durch Impfung mit den erhaltenen kompakten Krystallen wurden neben anderen Krystallen noch einige weitere gebildet, welche herausgesucht wurden. Nach wiederholtem Umkrystallisieren schmolz die Verbindung bei 81.5° (T. A. K.). Vermutlich liegt hier das 2-Brom-3'-nitro-benzophenon vor, jedoch ließ das sehr geringe Quantum keine weiteren Untersuchungen zu.

Analyse des 2(?)-Brom-3'-nitro-benzophenons.

0.1783 g Sbst.: 0.3324 g CO_2, 0.0428 g H_2O. — 0.1954 g Sbst.: 8.3 ccm N (21°, 763 mm). — 0.1480 g Sbst.: 0.0914 g AgBr.

$C_{13}H_8O_3NBr$. Ber. C 50.98, H 2.61, N 4.57, Br 26.14.
Gef. » 50.84, » 2.69, » 4.83, » 26.28.

4-Brom-3.3'-dinitro-benzophenon,
(4) Br . (3) NO_2 . C_6H_3 . CO . C_6H_4 . NO_2 (3).

Unter Wasserkühlung wurde das 4-Brom-3'-nitro-benzophenon in die 5-fache Menge wasserfreier Salpetersäure gebracht, dann in Wasser gegossen. Der Niederschlag wurde aus Toluol umkrystallisiert. Schmp. 178° (T. A. K.).

0.2234 g Sbst.: 0.3633 g CO_2, 0.0418 g H_2O. — 0.1895 g Sbst.: 13.5 ccm N (18°, 766 mm). — 0.1277 g Sbst.: 0.0688 g AgBr.

$C_{13}H_7O_5N_2Br$. Ber. C 44.44, H 1.99, N 7.97, Br 22.50.
Gef. » 44.35, » 2.09, » 8.25, » 22.92.

4-Brom-3.3'-diamino-benzophenon, (4) Br . (3) NH_2 . C_6H_3 . CO . C_6H_4 . NH_2 (3).

In eine heiße Lösung von 18 g 4-Brom-3.3'-dinitro-benzophenon in 200 ccm Essigsäure wurde eine Lösung von 80 g krystallisiertem Zinnchlorür in 100 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1.195) gegossen. Nach Beendigung der heftigen Reaktion wurde eine Stunde lang auf dem Dampfbade erhitzt, darauf Wasser, Eis und Kaliumhydroxyd im Übermaß hinzugefügt. Der Niederschlag wurde in wäßrigem Alkohol gelöst. Nach dem Erkalten scheidet sich eine gallertartige Masse ab. Dieselbe wurde wiederholt umkrystallisiert, gepreßt und über Phosphorpentoxyd getrocknet. Schmelzpunkt unscharf bei 98—99°.

0.1832 g Sbst.: 0.3585 g CO_2, 0.0622 g H_2O. — 0.1883 g Sbst.: 16.0 ccm N (18°, 753 mm). — 0.1642 g Sbst.: 0.1061 g AgBr.

$C_{13}H_{11}ON_2Br$. Ber. C 53.60, H 3.78, N 9.62, Br 27.49.
Gef. » 53.36, » 3.80, » 9.66, » 27.49.

Einwirkung von Natrium-amalgam auf 4-Brom-3.3'-diamino-benzophenon.

Das Produkt wurde in alkoholischer Lösung 2 Tage lang mit Natriumamalgam gekocht. Darauf wurde es in Wasser gegossen, der Alkohol auf dem Dampfbade abgedampft und der Rückstand mit Wasser ausgekocht und filtriert. Nach einiger Zeit setzten sich Krystalle ab, welche umkrystallisiert wurden, bis der Schmelzpunkt sich nicht mehr änderte. Schmp. 128.5° (T. A. K.), es ist dies der Schmelzpunkt des 3.3'-Diamino-benzhydrols[1]). Eine Mischprobe der beiden Produkte hatte denselben Schmelzpunkt.

4-Brom-3.4'-dinitro-benzophenon, (4) Br.(3) NO_2.C_6H_3.CO.C_6H_4.NO_2 (4).

Das 4-Brom-4'-nitro-benzophenon[2]) wurde unter Wasserkühlung mit der fünffachen Menge wasserfreier Salpetersäure nitriert, darauf in Wasser gegossen. Der Niederschlag wurde aus Benzol umkrystallisiert. Schmp. 134.5° (T. A. K.). Schmelzpunkt nach dem Erstarren 139.5° (T. A. K.).

0.1784 g Sbst.: 0.2890 g CO_2, 0.0362 g H_2O. — 0.1930 g Sbst.: 13.3 ccm N (15°, 761 mm). — 0.1722 g Sbst.: 0.0929 g AgBr.

$C_{13}H_7O_5N_2Br$. Ber. C 44.44, H 1.99, N 7.97, Br 22.50.
Gef. » 44.18, » 2.27, » 8.04, » 22.95.

---

[1]) Montagne, B. 48, 1037 [1915]. [2]) Siehe die voranstehende Abhandlung.

Der Liebenswürdigkeit des Hrn. Prof. Dr. Jaeger (Groningen) verdanke ich folgende krystallographische Mitteilung:

»Das 4-Brom-3.4'-dinitro-benzophenon krystallisiert aus Benzol in sehr langen, dünnen, hellgelben Nadeln, welche fast immer gekrümmte Endflächen aufweisen, welche zur Messung ungeeignet sind.

Rhombisch-bipyramidal.

a : b : c = 1.6350 : 1 : 1.288.

Fig. 4.

4-Brom-3.4'-dinitro-benzophenon.

Beobachtete Formen:

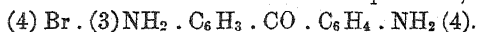
a = {100} und m {110}, schmal, doch glänzend,

o = {111} klein, etwas matt spiegelnd, doch gut meßbar; im übrigen eine Anzahl nicht näher bestimmter Begrenzungsformen. Der Habitus ist gestreckt nach der c-Achse.

		Gef.:	Ber.:
a : m =	(100) : (110) =*	58° 33'	—
a : o =	(100) : (111) =*	64° 13'	—
m : m =	(110) : (1̄10) =	62° 54'	62° 54'
m : o' =	(110) : (111) =	ca. 34°	33° 32'

Die optische Achsenebene ist {010}; die a-Achse ist Bisectrix.

Die Dispersion ist außergewöhnlich stark, wahrscheinlich mit Kreuzung der Achsenebenen für die verschiedenen Farben.

4-Brom-3.4'-diamino-benzophenon,
(4) Br . (3)NH_2 . C_6H_3 . CO . C_6H_4 . NH_2 (4).

Das 4-Brom-3.4'-dinitro-benzophenon wurde unter Erwärmen in Essigsäure gelöst, darauf wurde eine heiße Lösung von Zinnchlorür in konzentrierter Salzsäure hinzugetan. Nach Beendigung der heftigen Reaktion wurde eine Stunde lang auf dem Dampfbade erhitzt. Es wurden darauf Wasser und Eis hinzugefügt und das 4-Brom-3.4'-diamino-benzophenon mit Kaliumhydroxyd im Übermaß gefällt. Der Niederschlag wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 164° (T. A. K.). Ausbeute über 90 %.

0.1653 g Sbst.: 0.3245 g CO_2, 0.0577 g H_2O. — 0.1716 g Sbst.: 14.3 ccm N (16°, 762 mm). — 0.1849 g Sbst.: 0.1196 g AgBr.

$C_{13}H_{11}ON_2Br$. Ber. C 53.60, H 3.78, N 9.62, Br 27.49.
Gef. » 53.53, » 3.91, » 9.69, » 27.52.

4-Chlor-2'-nitro-benzophenon, (4)Cl.C_6H_4.CO.C_6H_4.NO_2 (2).

Eine Mischung von 17 g 2-Nitro-benzylchlorid, 15 g Aluminiumchlorid, 20 ccm Chlorbenzol und 100 ccm Schwefelkohlenstoff wurde

einige Stunden lang im Wasserbade auf 60° erhitzt. Darauf wurde Wasser hinzugefügt, die Schwefelkohlenstoffschicht wurde filtriert und auf dem Dampfbade abgedampft. Der Rest wurde in Essigsäure gelöst und mit Chromsäure oxydiert. Das Oxydationsprodukt wurde in Wasser gegossen und der Niederschlag im Vakuum destilliert. Aus Alkohol setzte sich das 4-Chlor-2'-nitro-benzophenon in guten Krystallen ab. Schmp. 151.5° (T. A. K.); Sdp.$_{11}$ 236° (T. A.). Die Ausbeute war sehr gering.

0.1551 g Sbst.: 0.3412 g CO_2, 0.0501 g H_2O. — 0.1745 g Sbst.: 8.0 ccm N (16.5°, 758 mm). — 0.1562 g Sbst.: 0.0856 g Ag Cl.

$C_{13}H_8O_3NCl$. Ber. C 59.65, H 3.05, N 5.35, Cl 13.75.
Gef. » 59.99, » 3.62, » 5.29, » 13.54.

4-Chlor-3.2'-dinitro-benzophenon,
(4) Cl. (3) $NO_2 . C_6H_3 . CO . C_6H_4 . NO_2$ (2).

Die Nitrierung des 4-Chlor-2'-nitro-benzophenons fand statt durch Lösen in 5-fachem Quantum wasserfreier Salpetersäure unter Wasserkühlung; darauf wurde die Lösung in Wasser gegossen und der Niederschlag aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 123.5° (T. A. K.).

0.1847 g Sbst.: 0.3452 g CO_2, 0.0348 g H_2O. — 0.1717 g Sbst.: 13.8 ccm N (18°, 755 mm). — 0.1545 g Sbst.: 0.0721 g Ag Cl.

$C_{13}H_7O_5N_2Cl$. Ber. C 50.89, H 2.28, N 9.13, Cl 11.58.
Gef. » 50.96, » 2.11, » 9.17, » 11.53.

4-Chlor-3'-nitro-benzophenon, (4) $Cl . C_6H_4 . CO . C_6H_4 . NO_2$ (3).

Eine Mischung von 46.5 g 3-Nitro-benzoylchlorid, 35 g Aluminiumchlorid und 40 ccm Chlorbenzol wurde im Ölbade auf 80—100° erhitzt und darauf in der üblichen Weise verarbeitet. Das rohe Chlornitro-benzophenon wurde im Vakuum destilliert und aus Alkohol umkrystallisiert. Schmelzpunkt des 4-Chlor-3'-nitro-benzophenons 95.5° (T. A. K.). Sdp.$_{13}$ 247° (T. A.).

0.1884 g Sbst.: 0,4111 g CO_2, 0.0547 g H_2O. — 0.1943 g Sbst.: 9.5 ccm N (20°, 758 mm). — 0.1375 g Sbst.: 0.0749 g Ag Cl.

$C_{13}H_8O_3NCl$. Ber. C 59.65, H 3.05, N. 5.35, Cl. 13.57.
Gef. » 59.51, » 3.25, » 5.54, » 13.46.

Die Mutterlauge wurde bis zu kleinem Volumen eingedampft. Nach einiger Zeit entstanden neben den Krystallen des 4-Chlor-3'-nitro-benzophenons Krystalle anderer Form, welche ausgesucht und zuerst aus Alkohol, darauf aus Petroleumäther, Sdp. 80—100°, unter Zusatz von Kohle umkrystallisiert wurden. Schmp. 71.5° (T. A. K.). Es ist dies wahrscheinlich das 2-Chlor-3'-nitro-benzophenon, doch erlaubte das kleine Quantum keine weiteren Untersuchungen.

Analyse des 2(?)-Chlor-3'-nitro-benzophenons:

0.1862 g Sbst.: 0.4078 g CO_2, 0.0525 g H_2O. — 0.1930 g Sbst.: 9.2 ccm N (21°, 760 mm). — 0.1611 g Sbst.: 0.0905 g AgCl.

$C_{13}H_8O_3NCl$. Ber. C 59.65, H 3.05, N 5.35, Cl 13.57.
Gef. » 59.73, » 3.16, » 5.40, » 13.88.

4-Chlor-3.3'-dinitro-benzophenon,
(4) Cl.(3) NO_2.C_6H_3.CO.C_6H_4.NO_2 (3).

Das 4-Chlor-3'-nitro-benzophenon wurde unter Wasserkühlung in das fünffache Quantum wasserfreier Salpetersäure gebracht; darauf wurde die Lösung in Wasser gegossen und der Niederschlag aus Toluol [1]) umkrystallisiert. Schmp. 166° (T. A. K.).

0.1964 g Sbst.: 0.3686 g CO_2, 0.0418 g H_2O. — 0.1987 g Sbst.: 16.2 ccm N (19°, 748 mm). — 0.1500 g Sbst.: 0.0703 g AgCl.

$C_{13}H_7O_5N_2Cl$. Ber. C 50.89, H 2.28, N 9.13, Cl 11.58.
Gef. » 51.18, » 2.38, » 9.18, » 11.58.

4-Chlor-3.4'-dinitro-benzophenon,
(4) Cl.(3) NO_2.C_6H_3.CO.C_6H_4.NO_2 (4).

Nachdem das 4-Chlor-4'-nitro-benzophenon [2]) unter Wasserkühlung in das fünffache Quantum wasserfreier Salpetersäure gebracht worden war, wurde es in Wasser gegossen und der Niederschlag aus Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 137° (T. A. K.). Nach dem Erstarren schmolz die Verbindung bisweilen ganz bei ca. 122° oder ca. 124—126°; bisweilen aber schmolz dieselbe bei dieser Temperatur halb, wurde dann während des Erhitzens wieder fest und schmolz bei ca. 137°, manchmal auch bei ca. 135.5°, dann und wann auch bei niedrigerer Temperatur. Vereinzelt kam es vor, daß die Verbindung schon bei ca. 110° zu schmelzen anfing, dann aber wieder fest wurde, um zwischen 135° und 137° wieder zu schmelzen.

Durch Lösen in Benzol und Impfen mit 4-Chlor-3.4'-dinitrobenzophenon (Schmp. ca. 124°) [3]) setzten sich Krystalle ab, welche ebenfalls bei ca. 124° ganz oder teilweise schmolzen, und sich ebenso verhielten wie obengenannte Verbindung vom Schmp. 137°, wenn dieselbe geschmolzen gewesen war.

0.1814 g Sbst.: 0.3369 g CO_2, 0.0383 g H_2O. — 0.1765 g Sbst.: 14.4 ccm N (20.5°, 762 mm). — 0.1534 g Sbst.: 0.0720 g AgCl.

---

[1]) Das Toluol muß zuerst mit konzentrierter Schwefelsäure gründlich durchgeschüttelt werden; unterläßt man dies, so färbt sich das Chlor-dinitrobenzophenon gelb. Dies gilt ebenfalls für die andern Nitro-benzophenon-Derivate.

[2]) Siehe die voranstehende Abhandlung. [3]) Siehe oben.

$C_{13}H_7O_5N_2Cl$. Ber. C 50.89, H 2.28, N 9.13, Cl. 11.58.
Gef. » 50.65, » 2.36, » 9.28, » 11.60.

4-Chlor-3.4'-diamino-benzophenon,
(4) Cl.(3) $NH_2.C_6H_3.CO.C_6H_4.NH_2$ (4).

Das 4-Chlor-3.4'-dinitro-benzophenon wurde unter Erwärmung in Essigsäure gelöst; darauf wurde eine heiße Lösung von Zinnchlorür in konzentrierter Salzsäure hinzugegeben. Nach Beendigung der heftigen Reaktion wurde noch während einer Stunde auf dem Dampfbade erhitzt; darauf wurde Wasser und Eis hinzugetan und das Ganze mit Kaliumhydroxydlösung übersättigt. Der Niederschlag wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Schmelzpunkt des 4-Chlor-3.4'-diamino-benzophenons 164.5°. Ausbeute über 85 %.

0.1986 g Sbst.: 0.4620 g CO_2, 0.0816 g H_2O. — 0.1739 g Sbst.: 17.4 ccm N (18°, 760 mm). — 0.1506 g Sbst.: 0.0889 g AgCl.

$C_{13}H_{11}ON_2Cl$. Ber. C 63.28, H 4.46, N 11.35, Cl 14.40.
Gef. » 63.44, » 4.60, » 11.49, » 14.59.

3.4'-Diamino-benzhydrol, (3) $NH_2.C_6H_4.CH(OH).C_6H_4.NH_2$ (4).

a) Darstellung aus 3.4'-Diamino-benzophenon[1]).

Das 3.4'-Diamino-benzophenon wurde mit Natrium-amalgam in kochender alkoholischer Lösung reduziert, darauf wurde die Lösung in Wasser gegossen und der Alkohol auf dem Dampfbade abgedampft. Der Niederschlag wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Beim Trocknen im Dampftrockenschrank verwitterten die Krystalle. Schmelzpunkt (nach dem Trocknen) $123^3/_4$° (T. A. K.).

0.1665 g Sbst.: 0.4437 g CO_2, 0.0970 g H_2O. — 0.1734 g Sbst.: 19.9 ccm N (15.5°, 748 mm).

$C_{13}H_{14}ON_2$. Ber. C 72.89, H 6.54, N 13.08.
Gef. » 72.67, » 6.53, » 13.13.

b) Darstellung aus 4-Brom-3.4'-diamino-benzophenon.

Dieselbe erfolgte durch Kochen der alkoholischen Lösung mit Natriumamalgam. Die Verarbeitung geschah in derselben Weise wie oben. Schmp. $123^3/_4$° (T. A. K.). Eine Mischprobe der Produkte von Darstellungsweise a und b hatte denselben Schmelzpunkt.

c) Darstellung aus 4-Chlor-3.4'-diamino-benzophenon.

Dieselbe wurde wie oben ausgeführt. Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt ebenfalls $123^3/_4$° (T. A. K.).

Das 3.4'-Diamino-benzhydrol hat die Eigentümlichkeit, bisweilen, wenn es in Alkohol gelöst wird (bei Erwärmung wie bei Zimmertemperatur), in ein

---

[1]) Gattermann und Rüdt, B. 27, 2294 [1894]. — Die Reduktion des 3.4'-Dinitro-benzophenons wurde ausgeführt in einer Essigsäurelösung, wie in den früheren Fällen beschrieben worden ist; die Reduktion verläuft dann rasch mit guter Ausbeute (90%).

amorphes, in Alkohol unlösliches Produkt überzugehen. Dasselbe ließ sich beobachten beim Lösen in Salzsäure und Fällen mit Ammoniak. Es stimmt in dieser Hinsicht überein mit dem 4-Amino-benzhydrol[1]), welches ebenfalls durch eine Säure in ein amorphes Produkt übergeht, vermutlich ein polymeres 4-Amino-benzhydrol-anhydrid.

Nitrierung des 4-Brom-benzophenons.

Die Verbindung wurde unter Kühlung im sechsfachen Quantum wasserfreier Salpetersäure gelöst und nach erfolgter Lösung in Wasser gegossen. Der Niederschlag wurde mit Wasser abgewaschen, getrocknet und pulverisiert. Darauf wurde die ganze Masse mit Alkohol ausgekocht und bei Siedehitze filtriert. Was sich nicht in dem Alkohol gelöst hatte, wurde aus Toluol umkrystallisiert, wieder mit Alkohol ausgekocht, darauf von neuem aus Toluol umkrystallisiert. Diese beiden Manipulationen wurden abwechselnd wiederholt, bis sich der Schmelzpunkt nicht mehr änderte. Das erhaltene 4-Brom-3.3'-dinitro-benzophenon schmolz bei 178° (T. A. K.). Eine Mischprobe dieses Produktes mit dem 4-Brom-3.3'-dinitro-benzophenon, welches aus 4-Brom-3'-nitro-benzophenon erhalten worden war, hatte denselben Schmelzpunkt.

Aus dem Alkohol, mit dem das rohe Nitrierungsprodukt ausgekocht worden war, schied sich beim Abkühlen ein Produkt aus, welches getrocknet und dann in heißem Benzol gelöst wurde. Weiterhin fiel dann noch eine geringe Menge eines festen Stoffes aus; nach einigen Stunden wurde die Flüssigkeit abgegossen und mit 4-Brom-3.2'-dinitro-benzophenon (nitriertes 4-Brom-2'-nitro-benzophenon) geimpft. Es setzten sich hauptsächlich kompakte Krystalle ab, darunter aber andre gemischt waren. Die Flüssigkeit wurde abgegossen, bevor die Krystallisation beendet war. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren wurde das 4-Brom-3.2'-dinitro-benzophenon rein erhalten. Schmp. 150° (T. A. K.). Schmelzpunkt nach dem Erstarren 143.5° (T. A. K.). Eine Mischprobe des Produktes mit 4-Brom-3.2'-dinitro-benzophenon (Nitrierungsprodukt des 4-Brom-2'-nitro-benzophenons) hatte dieselben Schmelzpunkte. Aus der benzolischen Mutterlauge setzte sich bei langsamem Verdampfen an der Luft zuerst eine kompakte Schicht ab; dann krystallisierten daraus kleine Bündel langer, zäher Nadeln aus, welche soviel wie möglich gesammelt und aus Benzol umkrystallisiert wurden. Das also erhaltene 4-Brom-3.4'-dinitro-benzophenon schmolz bei 134.5° (T. A. K.); Schmelzpunkt nach dem Erstarren 139.5° (T. A. K.). Eine Mischprobe des Produktes mit 4-Brom-3.4'-dinitro-benzophenon (nitriertes 4-Brom-4'-brom-benzophenon) hatte denselben Schmelzpunkt.

---

[1]) Kippenberg, B. 30, 1137 [1897].

4-Brom-3-nitro-benzophenon, $(4)Br.(3)NO_2.C_6H_3.CO.C_6H_5$.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde eine Mischung von 50 g 4-Brom-3-nitro-benzoylchlorid[1]), 75 ccm Benzol, 150 ccm Schwefelkohlenstoff[2]) und 30 g Aluminiumchlorid im Wasserbade auf 55—60° erhitzt; nach Beendigung der Chlorwasserstoffentwicklung wurde in der bekannten Weise aufgearbeitet. Die Reinigung fand durch Umkrystallisieren aus Essigester statt. Die Ausbeute war über 95 %. Durch Vakuumdestillation wurde die Farbe des Produktes noch etwas heller. $Sdp._{16}$ 251° (T. A.). Schmp. 113¼° (T. A. K.).

Hr. Prof. Dr. Jaeger (Groningen) hatte die Güte, auch bei diesem Produkt die Krystallmessung auszuführen; er schreibt:

»Aus Essigester setzt sich die Verbindung entweder in schönen, hellgelben, sehr durchsichtigen, flachen Nadeln ab, oder in prismatischen Krystallen mit öfters gebogenen Endflächen.

An einzelnen Krystallen wurden jedoch auch scharf reflektierende Flächen beobachtet, nur die Form q = {035} war etwas matt.

Rhombisch-bipyramidal.
a : b : c = 1.5453 : 1 : 0.3847.

Beobachtete Formen:

a = {100}, breit und vorherrschend,
m = {110} und
r = {101}, stark entwickelt,
c = {001}, ebenfalls gut entwickelt,
q = {011}, etwas kleiner und matt reflektierend.

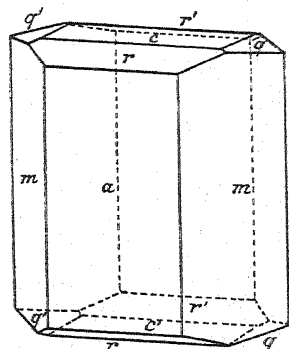
Der Habitus ist dicktafelig nach {100}, mit geringer Streckung nach der c-Achse.

Fig. 5.

4-Brom-3-nitro-benzophenon.

		Gef.:	Ber.:
m : m	= (110) : (1̄10)	=* 65° 49′	—
m : r	= (110) : (101)	=* 82° 27½′	—
a : m	= (100) : (110)	= 57° 5′	57° 5½′
a : r	= (100) : (101)	= 76° 0′	76° 1½′
r : c	= (101) : (001)	= 14° 0′	13° 59′
q : r	= (035) : (101)	= 18° 56′	19° 0′

Eine deutliche Spaltbarkeit ließ sich nicht feststellen. Auf den Flächen von {100} und {110} waren kleine natürliche Auflösungsfiguren vorhanden, welche mit der genannten Symmetrie in Übereinstimmung waren.

Auf den Flächen von {100}, {001} und {110} war die Auslöschung überall senkrecht auf die Begrenzungskanten orientiert.

[1]) Montagne, B. 48, 1031 [1915].

[2]) Wenn kein Schwefelkohlenstoff hinzugefügt wird, wie Schöpf angibt (B. 24, 3771 [1891]), so wird bei geringerer Ausbeute ein stärker gefärbtes Produkt erhalten. Auch ist es überflüssig, ein so großes Übermaß an Aluminiumchlorid zu verwenden (mehr als fünfmal die theoretische Menge).

Nitrierung des 4-Brom-3-nitro-benzophenons.

Bei der Nitrierung dieses Produktes wurde in derselben Weise verfahren, wie bei der Nitrierung des 4-Brom-benzophenons; jedoch wurde hierbei die fünffache Menge Salpetersäure genommen.

Gleichfalls wurde in derselben Weise isoliert das 4-Brom-3.3'-dinitro-benzophenon mit dem gleichen Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt, und das 4-Brom-3.2'-dinitro-benzophenon mit dem gleichen Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt.

Nitrierung des 4-Chlor-benzophenons.

Die Nitrierung und Aufarbeitung fanden im ganzen statt wie beim 4-Brom-benzophenon. Das rohe Chlor-dinitro-benzophenon wurde mehrmals mit Alkohol ausgekocht und aus Toluol umkrystallisiert. Das erhaltene 4-Chlor-3.3'-dinitro-benzophenon schmolz bei 166° (T. A. K.). Eine Mischprobe des Produktes mit dem durch Nitrierung des 4-Chlor-3'-nitro-benzophenons erhaltenen 4-Chlor-3.3'-dinitro-benzophenon hatte denselben Schmelzpunkt.

Aus dem heißen Alkohol setzte sich beim Erkalten ein Produkt ab, das in heißem Benzol gelöst wurde; nach dem Erkalten wurde es mit dem Nitrierungsprodukt des 4-Chlor-2'-nitro-benzophenons geimpft; es entstanden kompakte Krystalle. Sobald andere Krystalle sich abzusetzen anfingen, wurde die Flüssigkeit abgegossen und der Niederschlag umkrystallisiert, bis sich der Schmelzpunkt nicht mehr änderte. Schmp. 123.5° (T. A. K.). Eine Mischprobe des Produktes mit dem durch Nitrierung des 4-Chlor-2'-nitro-benzophenons erhaltenen 4-Chlor-3.2'-dinitro-benzophenon hatte denselben Schmelzpunkt.

Aus der benzolischen Mutterlauge setzten sich bei langsamem Verdampfen an der Luft neben kompakten Krystallmassen kleine Bündel von Nadeln ab. Dieselben wurden gesammelt und aus Alkohol umkrystallisiert. Schmelzpunkt ca. 124°. Schmelzpunkt nach dem Erstarren 134—135.5°, bisweilen auch 136—136.5°, auch lag der Schmelzpunkt vereinzelt unter dieser Temperatur. Eine Mischprobe des Produktes mit 4-Chlor-3.4'-dinitro-benzophenon schmolz bei 136—136.5°; von neuem erstarrt, schmolz dieselbe teilweise bei ca. 122.5°; bei weiterem Erhitzen wurde die Mischung wieder fest und schmolz schließlich bei 135.5—136°.

Bei weiteren Aufnahmen der Schmelz- und Mischschmelzpunkte wurden stets ähnliche, jedoch unter sich verschiedene Schmelzpunkte gefunden. (Für alle Schmelzpunkte = T. A. K.) Diese Verbindung ist also identisch mit dem 4-Chlor-3.4'-dinitro-benzophenon, womit die Eigentümlichkeiten des Schmelz- und Mischschmelzpunktes übereinstimmen. Außerdem wurde wahrgenommen, daß durch Mischung mit

4-Chlor-3.2'-dinitro-benzophenon (Schmp. 123.5°) eine bedeutende Depression des Schmelzpunktes erzielt wurde.

Überdies wurde die Zusammensetzung durch die Analyse bestätigt:

0.1743 g Sbst.: 0.3228 g CO_2, 0.0376 g H_2O. — 0.1714 g Sbst.: 13.7 ccm N (17°, 761 mm).

$C_{13}H_7O_5N_2Cl$. Ber. C 50.89, H 2.28, N 9.13.
Gef. » 50.50, » 2.41, » 9.24.

4-Chlor-3-nitro-benzophenon[1]), (4)Cl.(3)NO_2.C_6H_3.CO.C_6H_5.

Zur Darstellung dieses Benzophenons wurde eine Mischung von 4-Chlor-3-nitro-benzoylchlorid, Benzol und Aluminiumchlorid im Ölbade auf 70—85° erhitzt. Nach Beendigung der Chlorwasserstoff-Entwicklung ging die Verarbeitung in der gewohnten Weise vor sich. Das Produkt wurde einer Vakuum-Destillation unterzogen und entweder aus Alkohol umkrystallisiert oder in Benzol gelöst und mit Petroleumäther gefällt. $Sdp._{13}$ 235° (T. A.)., Schmp. 105.5° (T. A. K.). Durch Umkrystallisieren aus Essigester setzten sich sehr schöne Krystalle ab, deren Messung von Hrn. Prof. Dr. Jaeger (Groningen) gütigst übernommen wurde, für welche Liebenswürdigkeit ich ihm hiermit meinen besten Dank aussprechen möchte.

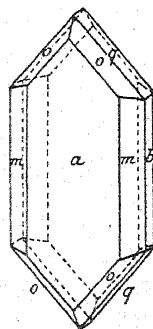
»Aus Essigester setzt sich die Verbindung in kurzprismatischen, wasserklaren, hellgelben Krystallen ab, welche meistens nach {100} abgeplattet sind und ein wenig ausgewachsen nach der Vertikal-Achse.

Rhombisch-bipyramidal.
a : b : c = 0.9363 : 1 : 0.5740.

Beobachtete Formen:

a = {100}, vorherrschend,
m = {110}, breit und gut reflektierend,
b = {010} und
q = {021}, schmäler,
o = {122}, gut entwickelt und glänzend.

		Gef.:	Ber.:
b : q	= (010) : (021) =	* 41° 3½'	—
a : m	= (100) : (110) =	* 43° 7'	—
q : q	= (021) : (0$\bar{2}$1) =	97° 53'	97° 53'
o : a	= (122) : (100) =	75° 3'	75° 7'
o : b	= (122) : (010) =	61° 12½'	61° 14½'
o : c	= (122) : (001) =	—	33° 3'
o : o	= (122) : (1$\bar{2}$2) =	57° 35'	57° 31'
m : b	= (110) : (010) =	46° 53'	46° 53'
o : o	= (122) : ($\bar{1}$22) =	29° 54'	29° 46½'
m : q	= (110) : (021) =	59° 4'	58° 59'
q : o	= (021) : (122) =	24° 4'	24° 3'

Fig. 6.

4-Chlor-3-nitro-benzophenon.

[1]) Maron und Fox, B. 47, 2777 [1914].

Die Krystalle sind spaltbar nach {122} und nach {001}, jedoch mit unebenen Spaltflächen. Gerade Auslöschung. Die optische Achsenebene ist {010}; wahrscheinlich ist die c-Achse erste Bisectrix. Die Krystalle sind dichroitisch; für Schwingungen nach der c-Achse sind sie auf {100} farblos, für senkrecht darauf jedoch gelb gefärbt.

Nitrierung des 4-Chlor-3-nitro-benzophenons.

Die Nitrierung dieser Verbindung erfolgte in derselben Weise wie die des 4-Brom-3-nitro-benzophenons. Ebenso wie bei der Nitrierung des 4-Chlor-benzophenons (siehe oben) wurden auch hier die beiden Produkte 4-Chlor-3.3'-dinitro- und 4-Chlor-3.2'-dinitro-benzophenon isoliert, mit denselben Schmelzpunkten und Mischschmelzpunkten.

---

237. St. Opolski, Z. Kowalski und J. Pilewski: Über die Salze und Ester der Nitrophenyl-acetonitrile [1]).

(Eingegangen am 15. August 1916.)

Unlängst haben J. Lifschitz und F. W. Jenner [2]) die permanganatroten und grünen Salze, sowie die grünen Ester des *p*-Nitrophenyl-acetonitrils beschrieben. Diese interessante Publikation zwingt uns, die Ergebnisse unserer Untersuchungen [3]), die zwar von anderem Standpunkte unternommen wurden, aber ihr sehr nahe kommen, zu ver-

---

[1]) Der Akademie der Wissenschaften in Krakau vorgelegt.

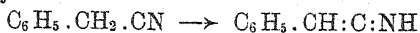
[2]) B. 48, 1730 [1915].

[3]) Mit der Untersuchung des Phenyl-acetonitrils bin ich seit 1912 beschäftigt, wie die am 27. April 1914 diesen Berichten zugeschickte und der Akademie der Wissenschaften in Krakau schon früher vorgelegte Publikation (B. 47, 1560 [1914]) beweist. Am Schlusse dieser kleinen Abhandlung habe ich angedeutet, daß ich mich mit Nitrophenyl-acetonitrilen und ihrem Verhalten gegen Alkalien und Alkoholate befasse. In der Tat waren damals die Untersuchungen über die Salze des *o*-Nitrils (Dissert. des Hrn. Kowalski, im Juni 1912 vorgelegt) und des *p*-Nitrils, die ich selbst ausführte, abgeschlossen. Die Salze der *meta*-Verbindung wurden 1913—1914 von Hrn. Pilewski bearbeitet (Dissert. vorgelegt gegen Ende 1914). Ich habe die Absicht gehabt, das Ganze zu veröffentlichen; da wurde jedoch meine Tätigkeit durch die Kriegsereignisse auf längere Zeit unterbrochen. Infolge späterer Anhäufung der zu erfüllenden Pflichten habe ich die Abhandlung der HHrn. Lifschitz und Jenner erst vor kurzer Zeit gelesen. Jetzt gebe ich die Resultate der erwähnten Arbeiten bekannt, ohne irgendwelche Prioritätsansprüche erheben zu wollen. Im Gegenteil, ich überlasse die ev. Weiterführung dieser Untersuchungen den genannten Forschern in der Hoffnung, daß in ihren Händen in kürzerer Zeit als in den meinigen noch manches Interessante auf diesem Gebiete zutage gefördert werden wird.

S. Opolski.

öffentlichen. Bei dem teilweise gemeinschaftlichen Thema greifen unsere Untersuchungen wenig in die Arbeit der HHrn. Lifschitz und Jenner ein, vielmehr beide Arbeiten vervollkommnen sich gegenseitig.

Unser Zweck war, die Isomerisationsmöglichkeiten des Phenyl-acetonitrils und seiner Derivate bei der Salzbildung zu beleuchten und dabei die Cyangruppe in Bezug auf ihre reaktivierende Wirkung auf benachbarte Wasserstoffatome mit anderen ungesättigten Gruppen (Nitro- und Carbonylgruppe) zu vergleichen. Die tautomere Isomerisation des Phenyl-acetonitrils:

$$C_6H_5.CH_2.CN \longrightarrow C_6H_5.CH:C:NH$$

hat schon V. Meyer[1]) in Erwägung gezogen, aber auf Grund seiner Alkylierungsversuche sich gezwungen gesehen, sie abzuweisen. Jetzt wird sie für aliphatische und aromatisch-aliphatische Nitrile fast allgemein angenommen[2]), obwohl sie nicht unmittelbar bewiesen wurde. Die Schwierigkeit eines solchen Beweises liegt wahrscheinlich in den Existenzbedingungen der Gruppierung .CH:C:NH. Es ist möglich, daß die *aci*-Form der Nitrile nur an ihre Salze gebunden ist und bei anderen Derivaten gar nicht oder nur in Ausnahmefällen vorkommt. Solcher Fall dürfte vielleicht in dem von Lifschitz und Jenner[3]) dargestellten grünen Dimethylester des *p*-Nitrophenyl-acetonitrils vorliegen. Die Nitrile unterliegen der tautomeren Isomerisation schwer: ihrer Salzbildung gesellen sich Nebenreaktionen (Zersetzungs- und Polymerisationsprozesse) zu, die E. v. Meyer[4]) eingehend untersucht hat. Die Produkte derselben verunreinigen die gebildeten Salze und machen es unmöglich, diese rein zu erhalten.

Auf diese Schwierigkeiten sind wir gestoßen, als wir zu den reinen Salzen des Phenyl-acetonitrils und seines *p*-Bromderivates zu gelangen versuchten. Unsere Bemühungen, durch Einwirkung von Natrium, Natriumäthylat und Natriumamid das Ziel zu erreichen, sind erfolglos geblieben. Die Salzgemenge, die wir z. B. aus Phenyl-acetonitril erhalten haben, enthielten immer zu viel (20—30 statt 16.5%) Natrium.

Wir wandten uns also zu den Nitroderivaten dieses Nitrils, deren Salze zur Zeit unserer Untersuchungen noch nicht im reinen, festen Zustande erhalten wurden. In den letzten Jahren haben Hewitt, Pope und Willett[5]) die Absorptionsspektren des *p*-Nitrophenyl-acetonitrils in alkalischer Lösung bestimmt und daraus auf die chinoide Konstitution der Salze dieser Verbindungen geschlossen. Die Salze haben sie nicht isoliert. Lifschitz und Jenner stellten die reinen violetten

---

[1]) A. **250**, 120 [1889].

[2]) Wislicenus, B. **43**, 2727 [1910]. V. Meyer und P. Jacobson. Lehrb. d. org. Chem., II. Aufl., I. Bd., 1 T., S. 486.

[3]) loc. cit. [4]) J. pr. [2] **42**, 1 [1890]. [5]) C. **1913**, I, 102.

(permanganatroten) Kalium- und Natriumsalze derselben Verbindung dar, indem sie die heiße absolut-alkoholische Lösung des Nitrils mit Alkoholat versetzten und das gebildete Salz mit trocknem Äther fällten.

Wir haben die drei isomeren Nitrophenyl-acetonitrile auf ihre Fähigkeit zur Salz- und Esterbildung geprüft. Die Alkalisalze wurden auf kaltem Wege in üblicher Weise erhalten. Bei Ausschluß von Feuchtigkeit bereitet ihre Darstellung keine Schwierigkeiten. Was die Kalium- und Natriumsalze des *p*-Nitrophenyl-acetonitrils anbelangt, so können wir nur die Angaben von Lifschitz und Jenner bestätigen. Ihre Lösungen im absoluten Alkohol oder Aceton sind dunkelviolett und werden mit der Zeit grün. Auch die Veränderung ihrer Farbe (speziell die des Natriumsalzes) beim Aufbewahren, deren Verfolgung die genannten Autoren zur Entdeckung der grünen Salzreihe führte, haben wir beobachtet, aber näher nicht untersucht. Wir können noch hinzufügen, daß die vierjährigen Präparate des Natriumsalzes dunkelgrün, des Kaliumsalzes augenscheinlich fast unverändert sind; beide lösen sich aber in Alkohol mit schöner, grüner Farbe.

Außer diesen Salzen haben wir im Gegensatze zu Lifschitz und Jenner auch das violette Silbersalz durch einfache doppelte Umsetzung in verhältnismäßig reinem Zustande erhalten. Wir schließen daraus, daß die Darstellungsmethode der Alkalisalze, deren wir uns bedienten, reinere violette Salze liefert, während Lifschitz und Jenner wahrscheinlich Salze erhalten haben, die infolge höherer Temperatur oder der Anwesenheit größerer Mengen von Alkohol zum kleinen Teil in die grüne Modifikation umgewandelt waren und mit Silbernitrat grünes Silbersalz ergeben haben. Unser Salz fällt beim Versetzen der frischen absolut-alkoholischen Lösung des Kaliumsalzes mit alkoholischem Silbernitrat unter peinlichster Vermeidung der Feuchtigkeit als ein schwarzer Niederschlag aus, der sich leicht fitrieren läßt. In Benzol ist er schwer, aber mit violetter Farbe löslich. Im Alkohol tritt die grüne Farbe auf. Mit Methyljodid gibt es, wie unten gezeigt wird, einen violetten Ester. Die einzige Analyse dieses Salzes, die wir ausgeführt haben, hat 39.2 % Ag statt 40.1 ergeben.

Die *o*- und *m*-Nitrophenyl-acetonitrile lassen sich mit derselben Leichtigkeit in violette Kalium-, Natrium- und Silbersalze überführen. Die violetten Lösungen der Alkalisalze in Alkohol oder Aceton verfärben sich langsam und werden rotbraun. Die Entstehung einer grünen Färbung haben wir nicht bemerkt. Die *o*- und *m*-Silbersalze haben bessere Analysenresultate (39.5) gegeben als das *p*-Silbersalz.

Erwärmt man eines von diesen Silbersalzen mit einem Überschuß von frisch destilliertem reinen Methyljodid, so färbt sich das letztere tief violett, indem sich der violette Methylester bildet. Die Lösung

enthält kein Silber. Die Isolierung dieses Esters im festen Zustande gelingt am leichtesten beim *m*-Silbersalze. Nach dem Abdampfen des Methyljodids im Vakuum hinterbleibt der *m*-Ester als ein dunkler, amorpher Körper, der sich in Alkohol, Benzol und Chloroform mit violetter Farbe löst. Aus diesen Lösungen kann man ihn nicht wiedergewinnen. Die Analyse des rohen Produktes stimmt beinahe mit der Formel eines Methylesters überein. Die violette Farbe der alkoholischen Lösung dieses Esters verschwindet momentan nach dem Versetzen mit Alkali. Die *o*- und *p*-Ester scheiden sich beim Verdunsten des Methyljodids schmierig aus. Manchmal ist es uns gelungen, den *p*-Ester in fester Form, jedoch nur in sehr kleinen Mengen zu gewinnen.

Wie wir schon erwähnt haben, schrieben Hewitt, Pope und Willett den Salzen des *p*-Nitrophenyl-acetonitrils auf Grund des optischen Verhaltens ihrer Lösungen die chinoide Konstitution zu. Um einen chemischen Beweis dafür zu geben, hat einer von uns die Nitrophenyl-essigester der Untersuchung unterworfen[1]). Für die Salze dieser Verbindungen haben Hewitt, Pope und Willett die chinoide Konstitution auf physikalischem Wege wahrscheinlich gemacht[2]). Die Versuche von Opolski und Zwislocki brachten eine große Analogie der Salze der Nitrophenyl-essigester mit denen der Nitrophenyl-acetonitrile zum Vorschein. Die beiden Salzreihen sind zum Verwechseln ähnlich. Im festen Zustande dunkelbraun (manchmal mit violettem Schimmer), lösen sie sich in Alkohol und Aceton mit intensiv violetter Farbe, die sich bald verändert.

Bei den Salzen der Nitrophenyl-essigester muß die chinoide Konstitution angenommen werden, denn mit der Enol-Isomerisation, die bei ihnen möglich wäre, könnte man die ungemein große, bei der Salzbildung eintretende Farbenvertiefung nicht erklären. Für die Salze der Nitrophenyl-acetonitrile ist also keine andere Wahl zu treffen. Sie sind — wie Lifschitz und Jenner es auch annehmen — chinoid.

Dasselbe gilt auch für die violetten Ester, deren Existenz von uns bewiesen worden ist. Es ist bemerkenswert, daß eben der Ester des *m*-Nitrophenyl-acetonitrils am leichtesten im festen Zustande erhalten wird und infolgedessen als der widerstandsfähigste angesehen werden dürfte. Trotz der Versuchsergebnisse von W. Schlenk und M. Brauns[3]), sowie von E. Bamberger[4]), die gegen die Annahme des *meta*-chinoiden Zustandes zu sprechen scheinen, muß man diesen Ester, wie auch die Salze des *m*-Nitrophenyl-acetonitrils, die sich von ihren *o*- und *p*-Isomeren nicht unterscheiden, als *meta*-chinoid betrachten.

---

[1]) St. Opolski und T. Zwislocki, B. 49, 1606 [1916].

[2]) loc. cit. [3]) B. 48, 661 [1915]. [4]) B. 48, 1354 [1915].

Um die Existenz zweier Reihen (der farblosen und violetten) von Derivaten der untersuchten Nitrile festzustellen, haben wir ein farbloses Methylderivat, in welchem die Alkylgruppe zweifellos an Kohlenstoff der Methylengruppe gebunden ist, dargestellt. Es ist das *p*-Nitro-hydratropasäurenitril, das durch Nitrieren des Hydratropasäurenitrils erhalten wurde und farblose Krystalle bildet.

Experimenteller Teil.

Die Nitrophenyl-acetonitrile.

Das *m*-Nitril entsteht bei der Einwirkung von Kaliumcyanid auf das *m*-Nitro-benzylchlorid[1]) mit der Ausbeute ca. 38 %. Aus einer Mischung von Benzol und Ligroin einige Male umkrystallisiert, wird es fast farblos und schmilzt bei 61—62°. Seine *o*- und *p*-Isomeren bilden sich bei Anwendung derselben Darstellungsmethode nur in kleinen Mengen. Das Kaliumcyanid gibt mit *o*-Nitro-benzylchlorid, -bromid oder -jodid und mit *p*-Nitro-benzylchlorid nur 3—4 % der Nitrile. Deshalb stellten wir die *para*-Verbindung durch Nitrieren des Phenyl-acetonitrils und die *ortho*-Verbindung aus dem *o*-Nitro-toluol dar, welches wir nach Reissert[2]) in *o*-Nitrophenyl-brenztraubensäure und diese nach Pschorr und Hoppe[3]) in das *o*-Nitrophenyl-acetonitril übergeführt haben. Das *p*-Nitril schmilzt bei 115—116.5°, das *o*-Nitril bei 83.5—84°. Das letztere konnte nicht von einem leichten gelblichen Stiche befreit werden. Mit konzentrierten Alkalien geben diese Nitrile eine violette Färbung, die augenblicklich in rot übergeht.

Die Salze der Nitrophenyl-acetonitrile.

Versetzt man trockne ätherische Lösungen der Nitrile mit frisch bereitetem ätherischen Natrium- oder Kaliumäthylat, so scheidet sich ein dunkelbrauner Niederschlag des Salzes aus, der sich im trocknen Luftstrome ohne Veränderung filtrieren, mit Äther auswaschen und trocknen läßt. Im absoluten Alkohol und Aceton lösen sich diese Salze mit dunkelvioletter Farbe, die sich bald ändert. Die Lösungen der Salze des *p*-Nitrils werden langsam rot und im Laufe einiger Tage grün. Das Ligroin fällt aus der grünen Lösung einen ebenfalls grünen Niederschlag. Auch die violetten Salzlösungen der *ortho*- und *meta*-Verbindungen verfärben sich langsam, sie werden rot und endlich rotbraun.

Die violette Farbe des *p*-Natriumsalzes geht bei längerem Aufbewahren im festen Zustande in die grüne über. Die Farbe des Kalium-

---

[1]) Salkowski, B. **17**, 506 [1884]. [2]) B. **30**, 1036 [1897].
[3]) B. **43**, 2543 [1910].

salzes unterliegt augenscheinlich keiner Änderung, aber nach längerem Stehen löst sich das Salz in Alkohol mit grüner Farbe auf. Die Salze der *ortho*- und *meta*-Verbindungen wurden nach ihrer Darstellung gleich weiter verarbeitet, so daß wir über ihr Verhalten beim Aufbewahren keine Erfahrungen gemacht haben.

0.3086 g K-Salz des *p*-Nitrils: 0.1325 g K_2SO_4. Gef. K 19.28.
0.1212 » » » » *m*- » 0.0520 » » » » 19.26.
0.1049 » » » » *o*- » 0.0450 » » » » 19.26.
0.1046 » Na- » » *m*- » 0.0396 » Na_2SO_4. » Na 12.28.
0.1015 » » » » *o*- » 0.0377 » » » » 12.04.

$C_8H_5O_2N_2K$. Ber. K 19.55.
$C_8H_5O_2N_2Na$. » Na 12.52.

Wasser färbt sich mit diesen Salzen vorübergehend violett; die Färbung verschwindet aber augenblicklich, und das Salz unterliegt der Hydrolyse. Teilweise wird es dabei tiefer zersetzt; beim Ansäuern läßt sich ein unangenehmer Geruch wahrnehmen (nach Carbylaminen und Cyanwasserstoff), und die Flüssigkeit enthält kleine Mengen des Ammoniumsalzes.

Zur Darstellung der Silbersalze haben wir das frisch bereitete Alkalisalz, ohne es zu filtrieren, einige Male durch Dekantation mit Äther gewaschen, in absolutem Alkohol gelöst und gleich darauf mit alkoholischem Silbernitrat versetzt. Es scheidet sich sofort das dunkelbraune oder schwarze Pulver aus, das wir unter Ausschluß von Feuchtigkeit filtrierten, mit Alkohol und Äther auswuschen und im Vakuumexsiccator trockneten. In Benzol, Chloroform, Aceton und Alkohol lösen sie sich violett, aber sehr schwer. Nur das *p*-Salz ging in die Alkohollösung grün ein.

0.3251 g des *p*-Salzes: 11.81 ccm $^n/_{10}$-NH_4CNS. Gef. Ag 39.21.
0.1682 » » *m*- » 0.0884 g AgCl. » » 39.57.
0.1297 » » *o*- » 0.0682 » » » » 39.59.

$C_8H_5O_2N_2Ag$. Ber. Ag 40.13.

Die violetten Ester der Nitrophenyl-acetonitrile.

Beim Erwärmen der Silbersalze dieser Nitrile mit einem Überschuß von Methyljodid nimmt die Flüssigkeit allmählich eine rotviolette Färbung an. Nach zwei Stunden filtrierten wir ab und ließen im Vakuum verdampfen. Aus dem Silbersalze des *m*-Nitrophenylacetonitrils haben wir auf diese Weise ein dunkelrotes Pulver erhalten, welches kein Silber enthält. Es löst sich in Alkohol, Aceton, Benzol und Chloroform mit violetter Farbe, die bei Zusatz von einem Tropfen Natronlauge augenblicklich verschwindet. Bei 170° wird es weich und zersetzt sich. Aus ihren Lösungen kann man diese Ver-

bindung ohne Veränderung nicht wieder abscheiden. Alle Krystallisations- und Fällungsversuche sind vergeblich geblieben; man erhält nur schmierige und mißfarbige Produkte. Wir mußten die Substanz, ohne sie zu reinigen, analysieren:

0.0885 g Sbst.: 12.1 ccm N (22°, 744 mm).

$C_9H_8O_2N_2$. Ber. N 15.92. Gef. N 15.10.

Das nicht methylierte Nitril enthält 17.29 % N.

Die violetten Lösungen, welche bei Einwirkung von Methyljodid auf die Silbersalze der *o*- und *p*-Nitrophenyl-acetonitrile entstehen, hinterließen nach Abdampfen von Methyljodid klebrige Substanzen, die nicht zu reinigen waren. Nur bei einigen Versuchen ist es uns gelungen, aus dem *p*-Salze sehr kleine Mengen eines festen Körpers zu erhalten, der sich in Benzol und dergl. violett löste.

Das farblose Methylderivat des *p*-Nitrophenyl-acetonitrils. (*p*-Nitro-hydratopasäurenitril.)

Das Phenyl-acetonitril methylierten wir durch Einwirkung von Methyljodid und pulverisiertem Natriumhydroxyd[1]). Das entstandene Nitril der Hydratropasäure, $C_6H_5.CH(CH_3).CN$, befreiten wir von dem unveränderten Phenyl-acetonitril durch Einwirkung von Benzaldehyd in Gegenwart von Natriumäthylat und reinigten es durch Destillation (Sdp. 232°). Die reine Verbindung nitrierten wir, indem wir sie in neun Teile rauchender Salpetersäure bei 0° einträufelten. Nach mehrstündigem Stehen wurde das ölige Nitrierungsprodukt durch Zusetzen eines großen Überschusses von Wasser ausgeschieden. Es verwandelt sich nach einiger Zeit in eine krystallinische Masse und bildet, aus Benzol-Ligroin-Mischung umkrystallisiert, farblose Krystalle, die bei 73—75° schmelzen und in Alkohol, Äther und Benzol leicht löslich sind. Mit konzentrierten Alkalien färben sie sich vorübergehend rot.

0.1629 g Sbst.: 23.8 ccm N (25°, 738 mm).

$C_9H_8O_2N_2$. Ber. N 15.92. Gef. N 15.60.

Es ist dies das Nitril der *p*-Nitro-hydratropasäure. In einer Lösung von Essigsäure mit Chromsäure oxydiert, gibt es die *p*-Nitrobenzoesäure (Schmp. 235°); einige Stunden mit konzentrierter Salzsäure erwärmt, geht es in *p*-Nitro-hydratropasäure (Schmp. 87—88°) über.

o-Nitro-benzylbromid.

Wegen der kleinen Ausbeute des bei Einwirkung von Kaliumcyanid auf das *o*-Nitro-benzylchlorid entstehenden *o*-Nitrophenyl-aceto-

---

[1]) V. Meyer, A. **250**, 123 [1889].

nitrils versuchten wir dasselbe Verfahren mit dem Bromid, ohne jedoch besseres Resultat erzielt zu haben. Dieses bisher unbekannte Bromid haben wir aus dem Chlorid durch Erwärmen mit Kaliumbromid in alkoholischer Lösung erhalten. Es bildet farblose Krystalle, die sich im Lichte dunkel färben und bei 42° schmelzen.

0.1894 g Sbst.: 0.1644 g AgBr.

$C_7H_6O_2NBr$. Ber. Br 37.01. Gef. Br 36.93.

In Alkohol löst sich das *o*-Nitro-benzylbromid sehr leicht, etwas schwerer in Benzol, Äther und Ligroin.

Lemberg, II. Chemisches Institut der Universität.

---

238. St. Opolski, L. Czaporowski und J. Zacharski: Über die desmotropen Formen der Bromphenyl-cyan-brenztraubensäure-ester[1]).

(Eingegangen am 15. August 1916.)

Wie in der voranstehenden Abhandlung auseinandergesetzt ist, verursacht der Eintritt der Nitrogruppe in das Molekül des Phenylacetonitrils eine starke Steigerung seiner Fähigkeit zur tautomeren Isomerisation. Die Nitrophenyl-acetonitrile sind ausgesprochene Pseudosäuren, deren Pseudoform farblos und benzoid, die *aci*-Form aber violett und chinoid ist. Bei der Bildung dieser letzteren betätigt sich die Nitrogruppe.

In Weiterverfolgung desselben Problems haben wir uns die Frage gestellt, was für einen Einfluß auf die Natur des Phenyl-acetonitrils die Einführung der Carbonylgruppe in die Seitenkette haben wird. Diese Untersuchungen wurden an den Äthylestern der *p*- und *o*-Bromphenyl-cyan-brenztraubensäure ausgeführt. Wir haben sie durch Kondensation der entsprechenden Nitrile mit Oxalester dargestellt und auf die Fähigkeit zur Salzbildung geprüft.

Mit Natriumäthylat geben diese Ester gelbe Salze, welche sich augenblicklich in reinem Zustande ausscheiden. Aus den Salzen kann man durch Ansäuern die freien Ester zurückgewinnen. Die Carbonylgruppe hat also ihren Einfluß völlig geltend gemacht, was man durch eine Keto-Enol-Isomerisation erklären muß. Zur Annahme dieser Isomerisationsart zwingt uns noch mehr die Tatsache, daß es uns ge-

[1]) Der Akademie der Wissenschaften in Krakau vorgelegt.

lungen ist, die beiden desmotropen Formen der untersuchten Ester zu isolieren.

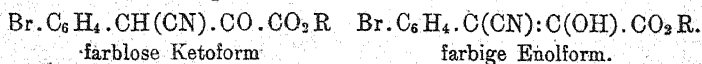
Die freien Ester sind farblos, ihre Salze gelb. Säuert man die wäßrige (gelbliche) Lösung ihrer Alkalisalze an, so scheidet sich der Ester farblos aus. Löst man aber den *p*-Bromester in einem Überschuß von Natronlauge und fügt dann verdünnte Salzsäure hinzu, so bildet sich im ersten Augenblicke ein farbloser Niederschlag, der sich in wenigen Sekunden orange färbt, um im Laufe einiger Minuten wieder farblos zu erscheinen. Den orangefarbigen Körper kann man im trocknen Zustande erhalten, wenn man bei 0° arbeitet und das Abfiltrieren und Trocknen möglichst rasch ausführt. Einmal trocken erhalten, bleibt er durch längere Zeit unverändert. Er schmilzt unter Zersetzung bei 60° und ist viel schwerer löslich als der farblose Ester. Seine Zusammensetzung und sein Molekulargewicht stimmen mit denen des farblosen Esters überein.

Chemisch unterscheiden sich diese zwei Körper wie die typischen Keto- und Enolformen. Der orangefarbige gibt in essigsaurer Lösung mit wasserfreiem Eisenchlorid eine rote Färbung und verbindet sich mit Brom, während der farblose Ester in derselben Lösung keine Eisenchloridreaktion gibt und durch kleine Mengen der Bromlösung dauernd gefärbt wird. In wäßriger Soda geht die farbige Verbindung etwas schneller in Lösung als die farblose. Phenylisocyanat wirkt bei Zimmertemperatur auf keinen der beiden Körper ein. Das Phenylhydrazin gibt bei dieser Temperatur mit dem farblosen Ester kein normales Hydrazon. Obwohl diese beiden Reagenzien versagt haben, reicht das Verhalten mit Eisenchlorid und Brom vollkommen aus, um feststellen zu können, daß die orangefarbige Verbindung die Enolform des farblosen Esters bildet.

Ganz ähnliche Verhältnisse haben wir auch beim *o*-Bromester gefunden. Seine Enolform ist gelb und im feuchten Zustande noch weniger stabil. Bei ihrer Ausscheidung haben wir die Temperatur unter 0° gehalten. Zwischen ihr und dem farblosen Ester, der die Ketoform bildet, ist der gleiche Unterschied vorhanden, wie bei den *para*-Verbindungen, nur löst sich der gelbe Ester in wäßriger Soda viel leichter als der farblose.

Die *o*- und *p*-Bromphenyl-cyan-brenztraubensäureester existieren also in zwei desmotropen Formen:

$$Br.C_6H_4.CH(CN).CO.CO_2R \qquad Br.C_6H_4.C(CN):C(OH).CO_2R.$$

farblose Ketoform — farbige Enolform.

Bei der Darstellung des gelben *o*-Bromesters hat der eine von uns (L. Czaporowski) bemerkt, daß einige Minuten nach dem Abfiltrieren des Esters in der sauren Flüssigkeit sich ein krystallinischer Nieder-

schlag bildet. Filtriert und trocknet man ihn sogleich, so schmilzt er unter Entwicklung von Gasbläschen bei 82°. Läßt man ihn länger in Berührung mit der Mutterlauge stehen, so wächst seine Menge, und sein Schmelzpunkt steigt, bis er 148—150° erreicht hat. Die nähere Untersuchung beider Körper hat es wahrscheinlich gemacht, daß man es hier mit zwei desmotropen Formen der *o*-Bromphenyl-oxalessigsäure, $Br.C_6H_4.CH(CO_2H).CO.CO_2H$, zu tun hat.

Die Existenz dieser Säure in zwei Formen findet man natürlich, wenn man berücksichtigt, daß auch ihre Stammsubstanz, die Oxalessigsäure, durch A. Wohl und C. Oesterlin[1]) in zwei Modifikationen erhalten wurde. Die Art dieser Isomerie ist noch nicht aufgeklärt. Nach K. H. Meyer[2]) geben beide Formen die Eisenchloridreaktion, beide vereinigen sich in frischer Alkohollösung mit der theoretischen Menge von Brom, sind also in krystallisiertem Zustande als Enole zu betrachten. Zu ähnlichen Resultaten ist auch A. Hantzsch[3]) gekommen, indem er mittels seiner Absorptionsmethode feststellte, daß beide Formen dieser Säure in ätherischer Lösung sich identisch und zwar als Enole verhalten.

Die niedriger schmelzenden Krystalle unserer Säure werden durch Auflösen in Alkohol und durch Fällen mit Wasser in die höher schmelzenden umgewandelt. Die letzteren kann man leichter in verhältnismäßig größerer Menge erhalten, indem man den farblosen *o*-Bromester in Natronlauge auflöst und bei ca. 50° ansäuert. In essigsaurer Lösung gibt die bei 82° schmelzende Verbindung mit Eisenchlorid eine dunkelrote Färbung; sie wäre also die Enolform. Die höher schmelzende Substanz, die die Ketoform repräsentieren würde, gibt diese Reaktion nicht. Beide Körper enthalten keinen Stickstoff mehr. Wegen des Mangels an Material konnten wir nur diese letztere analysieren. Die erhaltenen Ergebnisse stimmen auf Bromphenyl-oxalessigsäure, welche das Produkt der vollständigen Verseifung des Esters darstellt.

Die Konstitution dieser beiden Körper geben wir mit allem Vorbehalt an. Der eine von uns führt die Untersuchungen mit diesen Körpern und auch mit Phenyl-oxalessigsäure weiter und wird später darüber berichten.

Einen Einblick in den Entstehungsvorgang der Enolform dieser Säure und der Ester gestattet die Wahrnehmung, daß sie beim Ansäuern wäßriger Lösungen der reinen Natriumsalze der Ester ausbleiben. Zu ihrer Entstehung ist also ein Überschuß von Natronlauge

---

[1]) B. 34, 1139 [1901]. Vergl. auch B. 40, 2308 [1907].
[2]) B. 45, 2860 [1912]. [3]) B. 48, 1419 [1915].

unbedingt nötig. Man könnte dies folgendermaßen verständlich machen. Es muß angenommen werden, daß beim Übergang des Natriumsalzes in den freien Ester primär die labile Enolform desselben entsteht, die sich bald in die stabile Ketoform umlagert. Eine wäßrige Lösung des Natriumsalzes enthält infolge der Hydrolyse eine kleine Menge des freien Esters, der dort im ersten Moment nach der Auflösung in der Enolform und später in der Ketoform existiert. Diese kleine Menge der Ketoform wirkt auf die beim Ansäuern einer solchen Lösung freiwerdenden Estermoleküle »infizierend«; die letzteren scheiden sich infolgedessen direkt als Ketoform aus, wodurch die Entstehung des gelben Esters verhindert wird. Ist die Natronlauge im Überschuß vorhanden, so wird die Hydrolyse zurückgedrängt, die Lösung enthält nur die Salzmoleküle (wohl elektrolytisch dissoziiert), also nur die Enolform. Der Überschuß von Alkali wirkt zugleich im geringen Grade verseifend ein, wodurch eine kleine Menge des Trinatriumsalzes[1]) der Bromphenyl-oxalessigsäure — welches auch Enol-Konstitution hat — entsteht. Wird diese Lösung angesäuert, so werden der Bromphenyl-cyan-brenztraubensäureester und die Bromphenyl-oxalessigsäure, beide in der Enolform, frei, und da keine Keime der Ketoform vorhanden sind, behalten sie diese Konstitution beim Ausscheiden bei. Der schwerer lösliche Körper (der Ester) scheidet sich sofort als der gelbe Ester aus. Die leichter lösliche Bromphenyl-oxalessigsäure beginnt sich einige Minuten später in Form der bei 82° schmelzenden Krystalle auszuscheiden. Wie man die Tatsache, daß beim Ausscheiden der farbigen Ester zuerst ein weißer Niederschlag entsteht, der höchstens in einigen Sekunden in den farbigen übergeht, erklären soll, das muß noch dahingestellt gelassen werden.

Experimenteller Teil.

p-Bromphenyl-cyan-brenztraubensäure-ester.

Diesen Ester stellten wir, ähnlich wie Erlenmeyer jun.[2]) den Phenyl-cyan-brenztraubensäureester, dar. Zu einer Lösung von 11.5 g (0.5 Mol.) Natrium in absolutem Alkohol (125 g) fügten wir 73 g (0.5 Mol.) Oxaläthylester und 98 g (0.5 Mol.) des trocknen *p*-Bromphenyl-acetonitrils hinzu. Während einer halbstündigen Erwärmung auf dem Wasserbade färbt sich die Lösung dunkel und scheidet nach dem Erkalten einen dunkelgelben, körnigen Niederschlag des Natriumsalzes ab. Wir lösten ihn in einer kleinen Menge Wasser auf, säuerten mit Essigsäure an und verdünnten stark mit Wasser. Den hierbei entstandenen gelben Niederschlag reinigten wir durch Erwärmen mit

---

[1]) A. Hantzsch, B. 48, 1416 [1915]. [2]) A. 271, 173 [1892].

Tierkohle in Benzollösung und durch Krystallisieren aus dem nämlichen Lösungsmittel. Auf diese Weise erhält man farblose, bei 147.5° schmelzende Krystalle, welche sich leicht in Alkohol, Äther, Aceton, Essigsäure und heißem Benzol lösen.

0.1687 g Sbst.: 0.3019 g CO_2, 0.0511 g H_2O. — 0.1728 g Sbst.: 0.1090 g AgBr.

$C_{12}H_{10}O_3NBr$. Ber. C 48.64, H 3.37, Br 27.02.
Gef. » 48.80, » 3.38, » 27.49.

Das Natriumsalz dieses Esters entsteht durch Einwirkung von Natriumäthylat auf den Ester in ätherischer Lösung. Es stellt einen gelben, in Wasser und Alkohol löslichen Körper dar.

0.1676 g Sbst.: 0.0378 g Na_2SO_4.

$C_{12}H_9O_3NBrNa$. Ber. Na 7.23. Gef. Na 7.30.

Das Kaliumsalz ist gelb, hat aber einen Stich ins grüne.

0.1640 g Sbst.: 0.0423 g K_2SO_4.

$C_{12}H_9O_3NBrK$. Ber. K 11.72. Gef. K 11.58.

Das Ammoniumsalz entsteht als gelber Niederschlag beim Sättigen der ätherischen Lösung des Esters mit Ammoniakgas. Bei 90° färbt es sich dunkel und zersetzt sich. Seine wäßrige Lösung reagiert neutral.

0.1972 g Sbst.: 16.4 ccm N (15°, 730 mm).

$C_{12}H_{13}O_3N_2Br$. Ber. N 8.91. Gef. N 9.34.

Das Silbersalz kann durch Einwirkung von Silbernitrat auf das Natrium- oder Kaliumsalz in wäßriger oder alkoholischer Lösung erhalten werden. Es ist gelb und gegen die Einwirkung des Lichtes empfindlich.

0.1340 g Sbst.: 0.0472 g AgCl.

$C_{12}H_9O_3NBrAg$. Ber. Ag 26.78. Gef. Ag 26.51.

Das Phenylhydrazon entsteht beim Erwärmen auf dem Wasserbade einer konzentrierten Lösung des Esters in Eisessig mit einer äquivalenten Menge von Phenylhydrazin. Nach dem Erkalten scheidet sich ein gelber, krystallinischer Niederschlag ab, den wir durch Krystallisation aus heißem Alkohol gereinigt haben. Das Phenylhydrazon bildet gelbe, bei 118° schmelzende Krystalle, ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

0.2380 g Sbst.: 23.7 ccm N (19°, 736 mm).

$C_{18}H_{16}N_3O_2Br$. Ber. N 10.87. Gef. N 11.16.

Ein Überschuß von Phenylhydrazin liefert bei Einwirkung ohne Lösungsmittel bei Zimmertemperatur nicht das obige Phenylhydrazon, sondern eine gegen 260° schmelzende, in Alkohol, Äther und Benzol unlösliche Verbindung. Dieselbe enthält kein Brom. Bei der Einwirkung einer äquivalenten Menge von Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung bei Zimmertemperatur erhielten wir eine Verbindung, welche ebenfalls kein Brom enthielt, bei 119—120° schmilzt und in Alkohol leicht löslich ist.

Die Enolform des Esters. Wenn man zu einer Lösung des Esters in Natron- oder Kalilauge langsam verdünnte Salzsäure hinzufügt, so entsteht ein weißer Niederschlag, welcher fast augenblicklich orange wird, um dann im Laufe von einigen Minuten immer heller und zum Schluß wieder rein weiß zu werden. Diese Farbenänderung, die schneller oder langsamer verlaufen kann, beobachteten wir zu wiederholten Malen. Sie findet nicht statt, wenn man die wäßrigen Lösungen des Natrium- oder Kaliumsalzes ansäuert; ein Überschuß von Alkalien scheint also für die Farbenänderung unentbehrlich zu sein. Die orangefarbige Verbindung verliert die Färbung um so langsamer, je niedriger die Temperatur ist. Man kann sie trocken erhalten, wenn man die Lösung bei 0° ansäuert, den entstandenen orangefarbigen Niederschlag augenblicklich filtriert und auf einem Tonteller im Exsiccator trocknet. Der so gewonnene Körper läßt sich längere Zeit ohne Änderung der Farbe halten, ist schwer löslich in Äther, Alkohol und Benzol, etwas leichter in Aceton und wasserfreier Essigsäure. Gegen 60° schmilzt er unter Zersetzung. Einige Proben dieses Präparates zersetzten sich bei viel höherer Temperatur (90—120°). Sein Stickstoffgehalt und Molekulargewicht beweisen, daß es eine mit dem farblosen *p*-Bromphenyl-cyan-brenztraubensäureester isomere Verbindung ist.

0.2048 g oranger Ester: 8 ccm N (18°, 732 mm).
0.0878 g » » in 26.7 g Essigsäure — Erniedrigung 0.042°.
0.1068 g » » » 26.7 g » » 0.051°.

$C_{12}H_{10}O_3NBr$. Ber. N 4.76, M 296. Gef. N 4.34, M 306, 288.

Zum Vergleich haben wir das Molekulargewicht des farblosen Esters bestimmt.

0.1062 g farbloser Ester in 27.3 g Essigsäure — Erniedrigung 0.054°.
0.1200 g » » » 27.3 g » » 0.055°.

Mol.-Gew. Gef. 281, 309.

Der orangefarbige Ester löst sich in wäßriger Soda leicht mit gelber Farbe auf. In einer Eisessiglösung liefert er mit wasserfreiem, ebenfalls in Eisessig gelöstem Eisenchlorid eine rote Färbung. In demselben Lösungsmittel verbindet er sich mit Brom. 0.3 g des Esters nahmen erst nach Zusatz von 5 ccm essigsaurer $^{n}/_{10}$-Bromlösung eine beständige Färbung an[1]). Nachdem 0.3 g des Esters 10 ccm der Bromlösung aufnehmen sollten, muß angenommen werden, daß entweder der orangefarbige Ester im trocknen Zustande fast die Hälfte der farblosen Form, welche sich mit Brom nicht verbindet, enthielt, oder was auch

[1]) Die essigsaure Lösung des Esters ist gelblich, wodurch das Titrieren erschwert wird.

viel wahrscheinlicher ist, daß die Hälfte des farbigen Esters in der Essigsäurelösung sich in die farblose Form umgelagert hat.

Der farblose Ester löst sich langsam in wäßriger Soda, liefert mit Eisenchlorid in essigsaurer Lösung keine Färbung und verbindet sich gar nicht mit Brom. 0.3 g des Esters in Essigsäure verfärbten sich bereits bei Zusatz von 0.1 ccm der genannten Bromlösung.

o-Bromphenyl-cyan-brenztraubensäure-ester.

Das zur Darstellung dieses Esters benötigte *o*-Bromphenyl-acetonitril haben wir durch Einwirkung von Kaliumcyanid auf *o*-Brom-benzylbromid erhalten. Durch Destillation (145—147° bei 14 mm) gereinigt, wird es bei —10° fest und schmilzt bei 0—1°. Jackson und White[1]), die dieses Nitril zum ersten und wahrscheinlich einzigen Male erhielten, beschreiben es als ein nicht erstarrendes Öl.

Mit Äthyloxalat kondensiert sich das *o*-Bromphenyl-acetonitril in Gegenwart von Natriumäthylat sehr leicht. Das Reaktionsprodukt, *o*-Bromphenyl-cyan-brenztraubensäure-ester, bildet farblose, bei 140—142° schmelzende Krystalle, die in Alkohol, Äther, Benzol und Essigsäure leicht löslich sind.

0.1819 g Sbst.: 0.3224 g CO_2, 0.0534 g H_2O.

$C_{12}H_{10}O_3NBr$. Ber. C 48.64, H 3.37.

Gef. » 48.34, » 3.28.

Das Natriumsalz ist hellgelb. In Wasser löst es sich sehr leicht.

0.2196 g Sbst.: 0.0480 g Na_2SO_4.

$C_{12}H_9O_3NBrNa$. Ber. Na 7.23. Gef. Na 7.08.

Das Silbersalz ist ebenfalls hellgelb.

0.2005 g Sbst.: 0.0535 g Ag (nach dem Ausglühen).

$C_{12}H_9O_3NBrAg$. Ber. Ag 26.78. Gef. Ag 26.68.

Das Phenylhydrazon dieses Esters haben wir nicht erhalten, obwohl wir die Einwirkung von Phenylhydrazin unter verschiedenen Bedingungen geleitet haben. Es entstanden immer sehr kleine Mengen von Verbindungen, welche wir nicht näher untersuchten, oder es bildeten sich die bei 260° und 119° schmelzenden Körper, welche auch aus dem *p*-Bromester erhalten wurden. Diese Körper enthalten kein Brom und sind Produkte der Einwirkung des Phenylhydrazins und der gleichzeitigen Zersetzung des Esters. Die gegen 260° (in reinem Zustande bei 264—266°) schmelzende Verbindung ist das Dihydrazid der Oxalsäure ($C_6H_5.NH.NH.CO)_2$, welches E. Fischer[2]) aus Oxalsäure und Phenylhydrazin erhalten hat. Die Eigenschaften unseres Präparates stimmen mit denen von E. Fischer angegebenen überein.

[1]) Am. Acad. Proc. **2**, 316 [1879]. [2]) A. **190**, 131 [1878].

0.1451 g Sbst.: 26.3 ccm N (16.5°, 744 mm).

$C_{14}H_{14}O_2N_4$. Ber. N 20.70. Gef. N 20.51.

Die bei 119° schmelzende, leicht in Alkohol lösliche Verbindung ist höchstwahrscheinlich das Phenylhydrazid des Oxalmonoäthylesters, $C_6H_5.NH.NH.CO.CO_2C_2H_5$, für welches C. Bülow[1]) denselben Schmelzpunkt angibt. Diese beiden Hydrazide entstehen, wie schon E. Erlenmeyer jun.[2]) gezeigt hat, auch bei der Einwirkung des Phenylhydrazins auf Phenyl-cyan-brenztraubensäure-ester.

Die Enolform des *o*-Bromesters entsteht unter denselben Bedingungen, wie die des *p*-Bromesters. Infolge ihrer kleineren Stabilität stellten wir sie unter 0° dar. Die gelblich gefärbte, gekühlte alkalische Lösung des Esters wird beim Hinzufügen von kalter Salzsäure immer gelber. Nachdem der Überschuß von Natronlauge neutralisiert ist, ruft ein weiterer Zusatz von Salzsäure eine weiße Trübung hervor, die augenblicklich gelb wird, bis sich endlich ein gelber, krystallinischer Körper ausscheidet. Oberhalb von 0° fällt diese Verbindung als gelbe, plastische Masse aus. Die gelben Krystalle schmelzen unter Entwicklung der Gasbläschen nicht scharf zwischen 98—120°. Sie lösen sich ziemlich schwer in Eisessig, sind unlöslich in Äther und Benzol.

0.1549 g des gelben Esters: 0.2738 g CO_2, 0.0445 g H_2O. — 0.2296 g des gelben Esters: 9.9 ccm N (15°, 734 mm). — 0.0736 g des gelben Esters in 39.4 g der Essigsäure: Erniedrigung 0.026°. — 0.1018 g des gelben Esters in 39.4 g der Essigsäure: Erniedrigung 0.035°.

$C_{12}H_{10}O_3NBr$. Ber. C 48.64, H 3.37, N 4.76, M 296.
Gef. » 48.21, » 3.21, » 4.86, » 286, 285.

0.1088 g des farblosen Esters in 39.5 g der Essigsäure: Erniedrigung 0.037°.
Mol.-Gew. Gef. 299.

Zwischen der gelben und der farblosen *ortho*-Verbindung stellten wir dieselben Unterschiede fest, welche die beiden Formen des *p*-Bromesters aufweisen. In wäßriger Soda löst sich die gelbe Verbindung etwas leichter als die farblose, obwohl in diesem Falle kein so ausgesprochener Unterschied besteht wie zwischen dem farblosen und farbigen *p*-Bromester. Mit wasserfreiem Eisenchlorid in essigsaurer Lösung liefert die farblose Verbindung keine Färbung, die gelbe dagegen eine tief rote. Die essigsauren Lösungen der farblosen Verbindung werden durch Brom augenblicklich gefärbt, während die gelbe sich erst mit einer bestimmten Menge davon verbindet. Es wurden 0.3 g dieser Ester in 20 g Eisessig gelöst und mit einer Bromlösung

[1]) A. 236, 197 [1886]. [2]) B. 33, 2592 [1900].

titriert, welche 0.0125 g Brom in 1 ccm enthielt. Die Lösung des farblosen Esters färbte sich schon nach Zusatz von 0.1 ccm Brom, die des farbigen Esters dagegen erst, nachdem mehr als 3 ccm (anstatt 12.8) hinzugefügt wurden. Der farbige Ester hat sich also mit ca. 23 % der theoretischen Menge Brom verbunden.

Die *o*-Bromphenyl-oxalessigsäure (?).

Der gelbe Ester muß gleich nach seiner Ausscheidung, d. h. sogleich nach dem Ansäuern der alkalischen Lösung des farblosen Esters, abfiltriert werden. In dem Filtrat entsteht nämlich oft schon nach einigen Minuten ein weißer, krystallinischer Niederschlag, welcher, schnell abgesaugt und getrocknet, unter Gasentwicklung bei 82° schmilzt. Nach 12-stündigem Aufbewahren im Exsiccator stieg sein Schmelzpunkt bis zu 94°. In dem Filtrat, welches nach dem Absaugen dieser Krystalle zurückbleibt, entsteht nach Ablauf von ca. 1 Stunde ein neuer krystallinischer Niederschlag, welcher unscharf, aber viel höher unter Zersetzung schmilzt (gegen 110—135°). Nach weiteren 12 Stunden setzte sich gewöhnlich noch eine kleine Menge eines bei 148—150° schmelzenden Körpers ab. Wenn man das Filtrat von dem gelben Ester längere Zeit stehen läßt, ohne die gebildeten Niederschläge abzufiltrieren, so erhält man ausschließlich eine bei 148—150° schmelzende Substanz. Diese entsteht auch beim Ansäuern einer alkalischen Lösung des weißen Esters bei 50°. Man kann sie leicht aus der bei 82° schmelzenden Verbindung erhalten; es genügt, wenn man sie in Alkohol löst und durch Zusatz von Wasser ausfällt, um den bei 148° schmelzenden Körper zu erhalten.

Keine von den beiden Substanzen enthält Stickstoff. Sie sind wahrscheinlich Verseifungsprodukte des Esters, wovon auch die Anwesenheit von Ammoniumsalzen in den Filtraten zeugt. Wir konnten nur die höherschmelzende der Analyse unterwerfen, denn nur diese war in genügender Menge zu erhalten.

0.1856 g Sbst.: 0.2852 g CO_2, 0.0439 g H_2O.

$C_{10}H_7O_5Br$. Ber. C 41.81, H 2.43, Br 27.88.
Gef. » 41.91, » 2.64, » 27.60[1]).

Die bei 82° schmelzende Verbindung, in wasserfreier Essigsäure gelöst, gibt mit Eisenchlorid eine dunkelrote Färbung, während die

---

[1]) Nähere Daten dieser Brombestimmung kann ich nicht angeben, da es mir durch die Kriegsereignisse unmöglich ist, mich mit Hrn. Czaporowski, der diese Analysen ausgeführt hat, in Verbindung zu setzen. Aus demselben Grunde mußte ich in dieser Abhandlung auch andere Einzelheiten auslassen.
S. Opolski.

zweite damit farblos bleibt. Das spricht für die Vermutung, daß die niedriger schmelzende Substanz die Enolform, die höher schmelzende die Ketoform sei.

Lemberg, II. Chem. Institut der Universität.

---

239. Arthur Stähler: Synthese von Cyaniden im elektrischen Druckofen. 4. Mitteilung über Umsetzungen unter höheren Drucken.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin[1]).]

(Eingegangen am 28. August 1916.)

Vor drei Jahren ist in diesen Berichten ein elektrischer Druckofen beschrieben worden[2]), welcher Umsetzungen bis zu Temperaturen von ca. 2500° und bis zu Drucken von ca. 500 Atm. gestattete. In dem neuen Ofen ließ sich leicht die Synthese von hochprozentigem Borstickstoff aus Boroxyd, Kohle und Stickstoff bewerkstelligen.

Es war nun von Interesse, auch die Synthese von Cyaniden auf analogem Wege zu versuchen, da zwischen beiden Vorgängen eine gewisse Ähnlichkeit besteht. Hier wie dort werden Oxyde mit Kohle und Stickstoff bei hoher Temperatur behandelt. Während aber beim Boroxyd das reduzierte Produkt nur Stickstoff anlagert, tritt bei der Cyanidbildung gleichzeitige Addition von Stickstoff und Kohlenstoff ein.

Das Problem, aus Alkali- und Erdalkali-Oxyden oder -Carbonaten, Kohle und Luftstickstoff direkt zu Cyaniden zu gelangen, ist bereits häufig Gegenstand von wissenschaftlichen und technischen Veröffentlichungen gewesen. So haben in der Mitte des vorigen Jahrhunderts Fownes[3]), Bunsen (1845)[4]), Delbrück[5]) u. a. m. Versuche hierüber angestellt. In neuerer Zeit hat sich Hempel[6]) auch mit der Frage beschäftigt, ob derartige Synthesen durch Erhöhung des Stickstoffdruckes erleichtert würden. Er verwandte zu seinen Versuchen einen kleinen elektrischen Druckofen, und konnte bei den als Beispiel gewählten Substanzen seine Vermutung bestätigen. So erhielt er bei 1 Atm. Stickstoff ca. 1 %, bei 60 Atm. dagegen 17 %

---

[1]) Die Versuche sind im Jahre 1913 ausgeführt worden.

[2]) Stähler und Elbert, B. **46**, 2060 [1913].

[3]) J. pr. [1] **26**, 412 [1842].

[4]) Gmelin-Kraut-Friedheim-Peters, Hdbch. II, 1, 180.

[5]) J. pr. [1] **41**, 161 [1847]; A. **64**, 294 [1847]. [6]) B. **23**, 3390 [1890].

Bariumcyanid, desgleichen bei 1 Atm. 3 %, bei 25 Atm. 4 % Kaliumcyanid. Leider waren die absoluten Ausbeuten Hempels so gering, daß er anscheinend aus diesem Grunde von einer weiteren Verfolgung seiner Beobachtungen Abstand nahm.

Der genaue Vergleich der Hempelschen, für damalige Zeiten einen großen Fortschritt bedeutenden Arbeitsweise mit der von mir bei der Synthese des Borstickstoffs beobachteten ließ die berechtigte Annahme zu, daß es gelingen müßte, bei guter Temperatur- und Druckeinstellung zu wesentlich höheren Ausbeuten zu gelangen als Hempel. Dies trat denn auch erwartungsgemäß ein.

Zunächst wurde die Synthese der Alkalicyanide durchgeführt. Zu diesem Zwecke wurden die Carbonate, mit etwas mehr als der berechneten Menge Kohle gemischt, auf verschieden hohe Temperaturen bei wechselndem Stickstoffdruck erhitzt. Hierbei wurde die Beobachtung gemacht, daß sich bei 1 Atm. Druck nicht mehr als ganz geringe, oft nur spurenweise, Ausbeuten erzielen ließen, daß sich jedoch bei etwa 60 Atm. Überdruck bis zu 74 und mehr Prozent Alkalicyanid in dem kohlenhaltigen Endprodukt vorfanden, und daß das Alkalicarbonat darin zu mehr als 95 % in Cyanid übergegangen war.

Zum ersten Male wurde in dieser Versuchsreihe auch die bisher nirgends beschriebene Synthese von Lithiumcyanid ausgeführt, wobei 64-prozentige Produkte erhalten wurden, mit einer auf das vorhandene Lithium berechneten Ausbeute von 80 % Cyanid.

Bei den Erdalkalien gestaltet sich bekanntlich diese Synthese etwas komplizierter, da gleichzeitig mit der Cyanidbildung mehr oder weniger eine solche von Cyanamid eintritt, letztere unter gewöhnlichen Bedingungen sogar vorherrscht. Die von mir in Angriff genommene Synthese des Bariumcyanids brachte nun die interessante Beobachtung, daß bei höheren Drucken so gut wie kein Cyanamid gebildet wurde. Andererseits stieg der Cyanidgehalt des Endproduktes auf etwa 74 %, was einer auf das vorhandene Barium berechneten Ausbeute von über 80 % entsprach.

Versuche, die Cyanide des Magnesiums und Berylliums auf diesem Wege zu erhalten, waren erfolglos. Gemische der Oxyde dieser Elemente mit Kohle konnten unter 100 Atm. Stickstoff beim Magnesium auf mehr als 1800°, bei Beryllium auf mehr als 2000° erhitzt werden, ohne daß auch nur eine Spur Cyanid oder Nitrid gebildet worden wäre.

Schließlich wurde noch der Einfluß des hohen Drucks auf die Synthese des Aluminiumnitrids studiert, jedoch weder eine Erhöhung

der Ausbeuten über die unter gewöhnlichem Druck zu erhaltende Nitridmenge, noch die Bildung von Cyanid beobachtet.

Auch bei dieser Untersuchung standen Mittel aus der Jagor-Stiftung zu Berlin zur Verfügung, wofür an dieser Stelle verbindlichst gedankt wird. Vor allem ist es mir ferner eine angenehme Pflicht, Hrn. Dr. Marschall für seine äußerst umsichtige und geschickte Assistenz meinen herzlichsten Dank zu sagen.

---

240. J. Houben und Alexander Pfau: Katalytische Hydrierung von Oxy- und Amino-benzoesäuren.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 25. August 1916.)

Die von Willstätter[1]) und seinen Schülern zu einer allgemein brauchbaren Hydrierungsmethode ausgebauten Beobachtungen Fokins[2]) finden in den Arbeiten Paals und Skitas wertvolle Ergänzung, so daß wir auf die Sabatiersche Hydrierungsmethode nicht mehr wie früher angewiesen sind.

Leider führt aber auch das erstgenannte Verfahren nicht immer zum gewünschten Ziel. Handelt es sich z. B. um Hydrierung von Phenol oder von Anilin, so läßt sich im ersteren Fall eine partielle Abspaltung von Wasser, im letzteren eine solche von Ammoniak feststellen, so daß man neben Cyclohexanol Cyclohexan, neben Hexahydroanilin Bicyclohexylamin erhält[3]).

Ähnliches, zum Teil sogar in verstärktem Grade, beobachteten wir bei dem Versuch, eine katalytische Hydrierung der Oxy- und Amino-benzoesäuren durchzuführen, deren Hexahydroderivate uns zu verschiedenen Synthesen in der Terpen- und auch der Tropin-Reihe dienen sollten, bzw. zum Teil bereits gedient haben.

Da bis jetzt die meisten nach dem Fokin-Willstätterschen Verfahren hydrierten Verbindungen in Eisessiglösung der Reduktion unterworfen wurden und bei der Wasserabspaltung die nicht unbeträchtliche wasserentziehende Wirkung des Eisessigs in Anschlag zu

---

[1]) R. Willstätter und W. Mayer, B. 41, 1475, 2199 [1908]. R. Willstätter und E. Waser, B. 43, 1176 [1910]; 44, 3423 [1911]. R. Willstätter und D. Hatt, B. 45, 1471 [1912].

[2]) S. Fokin, Ж. 38, 419, 855; 39, 607. C. 1906, II, 758; 1907, II, 1324. Z. Ang. 22, 1492 [1909]. Fr. 48, 337 [1909].

[3]) R. Willstätter und D. Hatt, B. 45, 1475 [1912].

bringen ist, so machten wir eine ganze Anzahl von Versuchen, den Eisessig durch Wasser zu ersetzen, und hatten hierbei endlich überraschend gute Ergebnisse. Nicht nur gelang es, verschiedene Oxy- und Aminosäuren glatt in wäßriger Lösung zu hydrieren, sondern wir kamen sogar mit Suspensionen zum Ziel und das selbst in Fällen, in denen nicht nur der Ausgangsstoff, sondern auch das Hydrierungsprodukt in Wasser schwer löslich war.

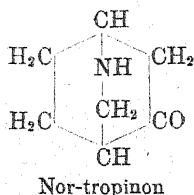
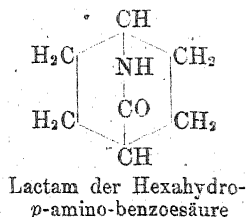
Mit recht guter Ausbeute stellten wir so die Hexahydro-salicylsäure und so gut wie quantitativ die Hexahydro-*p*-aminobenzoesäure, ferner die Hexahydro-anthranilsäure her. Namentlich die hydrierte *p*-Amino-benzoesäure hatten wir auf anderm Wege, so dem von Einhorn[1]) benutzten, der Reduktion mit Natrium und Amylalkohol, des öfteren darzustellen unternommen, jedoch nur ganz unbefriedigende Ergebnisse erzielt.

Die letztgenannte Säure bietet namentlich durch ihren glatten Übergang in das Lactam, das in naher Beziehung zum Tropin steht, ein erhebliches Interesse. Man kann das Lactam als ein *iso*-Nor-tropinon bezeichnen:

CH — H_2C, NH, CH_2 — H_2C, CO, CH_2 — CH

Lactam der Hexahydro-*p*-amino-benzoesäure

CH — H_2C, NH, CH_2 — H_2C, CH_2, CO — CH

Nor-tropinon

Es dürfte sich für Synthesen in der Alkaloidreihe als ein sehr erwünschtes Ausgangsmaterial erweisen. Der Umstand, daß es nach unserer Methode leicht und schnell in bedeutender Menge zu beschaffen ist, fällt hierbei besonders ins Gewicht.

Experimentelles.

Die Darstellung des Katalysators

geschah nach Loew und Willstätter, aber mit dem Unterschiede, daß die mit Natronlauge gefällte Lösung eine Stunde auf dem Wasserbad erwärmt wird, worauf sich das Platinschwarz in 12 Stunden vollkommen absetzt und in einem hohen Zylinder mit heißem Wasser leicht völlig ausgewaschen werden kann. Ist die Chlorreaktion verschwunden, so wird der Katalysator in luftdicht schließender Stöpselflasche unter destilliertem Wasser aufbewahrt, also — und das

[1]) Siehe z. B. Einhorn und Meyenberg, B. 27, 2466 [1894].

ist eine recht wesentliche Verbesserung — jede Filtration vermieden. Zur Hydrierung wäßriger Lösungen oder Suspensionen ist er natürlich ohne weiteres zu verwenden. Arbeitet man mit Eisessiglösungen, so kann man ihn durch Auswaschen mit Eisessig entwässern. Gut dosieren und auch konservieren läßt er sich, wenn man ihn in einer Flasche mit enger zugeschmolzener Halsröhre aufbewahrt, in die man vor jedesmaligem Abbrechen der Spitze ein wenig des Katalysators hineinschlämmt. In der zugeschmolzenen Flasche unter möglichst luftfreiem Wasser aufbewahrt, büßt er auch bei längerem Stehen kaum etwas von seiner Wirksamkeit ein.

Die Hydrierung

vollzog sich in einer zweihalsigen Wulffschen Flasche, in deren einen Tubus ein kurzes Knierohr für den Eintritt des Wasserstoffs eingeschliffen war, während der zweite einen luftdicht schließenden Glasstöpsel trug. Durch wiederholtes Evakuieren und Füllen mit Wasserstoff wurde die Luft aus dem Gefäß entfernt. Während der Absorption wurde auf einer Schüttelmaschine lebhaft geschüttelt.

Hydrierung der *p*-Amino-benzoesäure zu Hexahydro-*p*-amino-benzoesäure.

Käufliche *p*-Amino-benzoesäure wurde zur Reinigung sowohl in alkalischer wie in salzsaurer Lösung mit Tierkohle gekocht, hierauf einige Male aus Wasser umkrystallisiert. Auch dann ließ sie sich in Eisessig-Lösung keineswegs vollständig hydrieren, während die wäßrige Suspension ohne Schwierigkeit die theoretische Menge Wasserstoff aufnahm.

1 g Säure, 0.3 g Platin in Wasser absorbierten in $9^1/_2$ Stunden statt der für 6 Atome berechneten Menge von 552.8 ccm 564 ccm (766 mm Hg von 19°; t = 26°), worauf Stillstand der Absorption eintrat.

4 g Säure nahmen statt der theoretischen Menge von 2181 ccm 2100 ccm in 48 Stunden auf (761 mm Hg von 19°; t = 22°).

In einem dritten Versuche wurden 10 g *p*-Aminosäure quantitativ zu Hexahydro-*p*-aminobenzoesäure hydriert.

Die bei diesem letzten Versuche gewonnene wäßrige Lösung wurde auf dem Wasserbad eingedampft, wobei sich die anfangs völlig farblose Lösung etwas gelb färbte. Es schieden sich dabei Krystalle aus, die abgesaugt wurden. Aus der Mutterlauge ließ sich durch Zusatz von viel absolutem Alkohol und Äther eine weitere Menge derselben Substanz abscheiden, so daß im ganzen 9.5 g erhalten wurden. Sie wurde durch zweimaliges Fällen ihrer wäßrigen Lösung mit Al-

kohol und Äther in analysenreinem Zustande gewonnen. Es ergab sich, daß sie eine halbe Molekel Krystallwasser enthält, was von Einhorn nicht angegeben wird. Auch im übrigen zeigte unsere Säure erhebliche Unterschiede gegenüber der durch Reduktion mittels Natriums und Amylalkohols dargestellten. Während z. B. die nach dem letztgenannten Verfahren gewonnene den Schmp. 303—304° (nach Einhorn) besitzt, sublimiert die von uns hergestellte Säure oberhalb 330°, wenn man sie vorsichtig erhitzt, und läßt sich so zwischen Uhrgläsern gut reinigen. Erhitzt man sie rasch, so ist zwar ein Schmelzen zu beobachten, aber es findet dabei Wasserabspaltung und Lactambildung statt.

Die krystallwasserhaltige Säure verhält sich beim Erhitzen nicht anders wie die wasserfreie. Nur geht zuerst das Krystallwasser fort.

Die wasserhaltige gab folgende Analysenwerte:

0.1200 g Sbst.: 0.2434 g CO_2, 0.0995 g H_2O.

$C_7H_{13}O_2N + \frac{1}{2}H_2O$. Ber. C 55.22, H 9.28.
Gef. » 55.32, » 9.28.

Zur Krystallwasser-Bestimmung wurden 0.1566 g Substanz im Vakuum bei der Temperatur siedenden Toluols mit Phosphorpentoxyd entwässert. Sie verloren 0.0089 g H_2O.

0.3070 g Substanz, ebenso behandelt, verloren 0.0190 g H_2O und nahmen bei 24-stündigem Stehen an der Luft genau dieselbe Menge Wasser wieder auf.

Ber. $\frac{1}{2}H_2O$ 5.9. Gef. $\frac{1}{2}H_2O$ 5.7, 6.2.

Zur Sicherheit wurde auch die wasserfreie Säure analysiert:

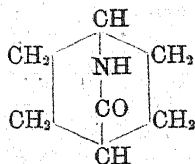
0.1406 g Sbst.: 0.3013 g CO_2, 0.1167 g H_2O. — 0.1380 g Sbst.: 11.6 ccm N (21°, 759 mm Hg von 21°).

$C_7H_{13}O_2N$. Ber. C 58.74, H 9.09, N 9.79.
Gef. » 58.44, » 9.29, » 9.57.

Die Hexahydro-*p*-aminobenzoesäure ist leicht löslich in Eisessig und in Wasser, schwer löslich in Äthyl- und Methylalkohol, sehr schwer in Äther und Petroläther. Sie schmeckt ziemlich bitter.

Anhaltspunkte dafür, daß sie bei der katalytischen Hydrierung etwa in 2-sterisch Isomeren entsteht wie die Hexahydro-salicylsäure, fanden wir nicht.

Lactam der Hexahydro-*p*-aminobenzoesäure: *iso*-Nor-tropinon,

CH
CH_2 NH CH_2
CH_2 CO CH_2
CH

Je 1 g Hexahydro-*p*-aminobenzoesäure wird im Säbelkolben mit einer leuchtenden Flamme ziemlich rasch erhitzt, da bei langsamem

Erhitzen sich im Destillate viel unveränderte Säure vorfindet. Während des Erhitzens tritt ein schwacher Ammoniakgeruch auf. Das Destillat erstarrt bald zu langen Nadeln und wird, sobald im Kolben kein Rückstand mehr zu bemerken ist, mit Wasser herausgelöst. Die wäßrige Lösung wird zur Trockne verdampft, der Rückstand zwischen zwei Uhrgläsern erhitzt. Dabei schmilzt die Substanz und destilliert dann an das obere Uhrglas, worauf sie aus Ligroin umkrystallisiert werden kann, aus welchem sie in zentimeterlangen Nadeln anschießt. In Wasser und in allen organischen Lösungsmitteln löst sie sich leicht, nur in Petroläther und kaltem Ligroin schwer. Außer aus Ligroin läßt sie sich auch aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther umkrystallisieren. Die Ausbeute beträgt je 0.75 g, gleich 84 % der Theorie.

Der Geschmak des Lactams ist intensiv bitter. In der Capillare schmilzt es bei 191—192°.

0.1802 g Sbst.: 0.4433 g CO_2, 0.1436 g H_2O. — 0.1073 g Sbst.: 10.5 ccm N (22°, 761 mm).

$C_7H_{11}ON$. Ber. C 67.15, H 8.86, N 11.20.
Gef. » 67.10, » 8.92, » 11.11.

Die Eigenschaften der Verbindung stimmen gut mit der Lactamformel überein. Eine dimolekulare Verbindung, wie sie etwa durch intermolekulare Abspaltung von zwei Molekeln Wasser aus je zwei Molekeln der Hexahydrosäure entstehen könnte, scheint nicht vorzuliegen. Immerhin hat eine Molekulargewichtsbestimmung die angenommene Konstitution noch sicherzustellen.

Katalytische Hydrierung der Anthranilsäure.

Wie die *p*-, so läßt sich auch die *o*-Aminobenzoe-, also Anthranilsäure recht gut in wäßriger Lösung bezw. Suspension hydrieren, wenn sie gut gereinigt worden ist. Sie wurde zu diesem Zweck in Soda gelöst, mit Tierkohle gekocht, dreimal aus Wasser und verdünntem Alkohol umkrystallisiert, in Salzsäure gelöst, abermals mit Tierkohle gekocht, mit Natriumacetat ausgefällt und nochmals aus Wasser umkrystallisiert.

Die Hydrierung der Eisessiglösung kam auch diesmal wieder sehr bald zum Stillstande. Glatt aber gelang die Hydrierung der wäßrigen Lösung, und es wurde ungefähr die für 6 Wasserstoffatome berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen. Ehe wir über das Reduktionsprodukt eingehendere Angaben machen, soll es zunächst in ziemlich beträchtlicher Menge dargestellt werden.

Auch das Anthranilsäure-chlorhydrat setzte in wäßriger Lösung der Wasserstoffaufnahme keine große Schwierigkeit entgegen. 1 g

des Chlorhydrats nahm nach Zusatz von 0.3 g Platinschwarz in 12 Stunden bei 761 mm und 22° 453 ccm Wasserstoff auf, während sich für 6 Atome 430.8 ccm berechnen. Die Lösung des Reduktionsprodukts wurde auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand in absolutem Alkohol gelöst und mit absolutem Äther gefällt. Er schmolz dann unscharf bei 190°. Die mit Natrium und Amylalkohol ausgeführte Reduktion der Anthranilsäure (Einhorn) führte zu einer Säure, deren Schmp. 188—190° war (Capillare).

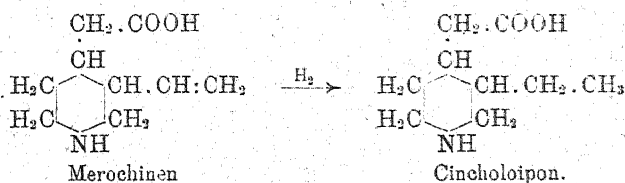
Über die hier und bei einer Anzahl andrer Verbindungen gewonnenen Ergebnisse hoffen wir noch berichten zu können.

---

241. Adolf Kaufmann, Ernst Rothlin und Paul Brunnschweiler: Über den Abbau der China-Alkaloide. I.

(Eingegangen am 15. Juli 1916.)

Seit Jahren kennen wir durch die Arbeiten von Koenigs und Skraup die Cinchonin- und Chininsäure einerseits, das Merochinen resp. das Cincholoipon andererseits als die wesentlichsten Spaltprodukte der China-Alkaloide. Das Merochinen kann durch Hydrierung seiner Vinyl-Seitenkette in das Cincholoipon übergeführt werden[1]):

Merochinen		Cincholoipon.
$CH_2.COOH$		$CH_2.COOH$
CH		CH
H_2C $CH.CH:CH_2$	$\xrightarrow{H_2}$	H_2C $CH.CH_2.CH_3$
H_2C CH_2		H_2C CH_2
NH		NH

Die Tatsache nun, daß in allen China-Alkaloiden die »zweite Hälfte« des Moleküls dieselbe Struktur und Konfiguration besitzt[2]), ist insofern von Wichtigkeit, als es möglich erscheint, durch Kondensation des aus den Nebenalkaloiden gewonnenen Merochinens resp. Cincholoipons mit einem geeigneten Chininsäure-Derivat eine partielle Synthese, z. B. des Chinins, d. h. eine Umwandlung der wenig

[1]) W. Koenigs, B. **35**, 1350 [1902]. A. Kaufmann und M. Huber, B. **46**, 1830 [1913].

[2]) A. Kaufmann und M. Huber, B. **46**, 2913 [1913].

wertvollen Nebenalkaloide in die wichtigen Produkte Chinin, Dihydrochinin, Optochin zu verwirklichen.

Eine bis jetzt unbehobene Schwierigkeit zur praktischen Ausführung dieses Gedankens bietet nur noch die relative Schwerzugänglichkeit des Merochinens und Cincholoipons, nachdem die Chininsäure-Derivate, wie in früheren Abhandlungen[1]) gezeigt wurde, nunmehr künstlich leicht herstellbar sind.

Koenigs[2]) gibt an, durch hydrolytische Spaltung des Cinchens 57%, des Chinens 45.5% Merochinen erhalten zu haben, hält aber trotzdem[3]) dessen Darstellung durch Oxydation des Cinchonins in schwefelsaurer Chromsäurelösung für bequemer, obwohl die Ausbeute dabei auf 27.4% resp. bei der Reinigung über das Brom-merochinen auf 14.5% sinkt. Sehr mühsam gestaltet sich namentlich dabei die Reinigung des Roh-Merochinens.

Einer anderen Methode zur Gewinnung des Merochinens haben sich vor 10 Jahren P. Rabe und K. Ritter[4]) bedient. Nach ihnen zerfällt das Isonitroso-methylcinchotoxin von Miller und Rohde[5]) bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid und nachfolgender Behandlung mit Wasser in Cinchoninsäure und das Nitril des Merochinens. Von vornherein erschien jedoch zweifelhaft, ob das Merochinen in dieser Weise vorteilhafter darstellbar wäre, da die Ausbeute an Nitril auch bei dieser Reaktion sehr gering blieb, d. h. bei den sekundären Toxinen 6—8%, bei den am Piperidin-Stickstoff alkylierten Isonitrosokörpern zirka 30% der Theorie[6]).

Nach dem Vorhergehenden ergab sich die Notwendigkeit, die Versuche zu einem rationellen Abbau der China-Alkaloide von neuem aufzunehmen. Als Ausgangsprodukt zu dieser Arbeit wählten wir vorerst das Cinchotin, ein Naturalkaloid, das jetzt auch künstlich aus Cinchonin leicht herstellbar ist[7]).

Daraus hatten wir[8]) durch Umlagerung mit Essigsäure das Cinchoticin[9]) gewonnen, das uns mit Benzoylchlorid ein gut krystallisierendes Benzoylderivat gab. Bemerkenswert ist, wie im experimentellen Teil ausgeführt ist, daß die beiden Reaktionen, d. h. die Umwandlung des

---

[1]) B. **42**, 3776 [1909]; **44**, 2058 [1911]; **45**, 1805, 3090 [1912]; **46**, 57, 1823 [1913].

[2]) A. **347**, 195 [1906]. [3]) ibid. 197—198.

[4]) B. **38**, 2770 [1905]. [5]) B. **33**, 3214 [1900].

[6]) Siehe Rabe, A. **350**, 188 [1906].

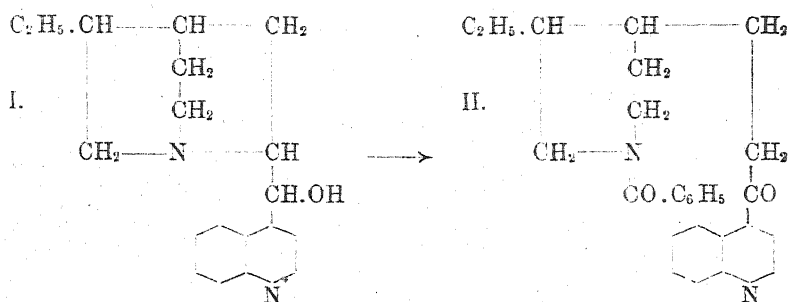
[7]) Skita, B. **44**, 2865 [1911]; **45**, 3588 [1912] [8]) B. **46**, 2920 [1913].

[9]) Cinchoticin = Cinchotintoxin. — Nomenklatur siehe weiter unten.

Cinchotins I in das Benzoyl-cinchoticin II nahezu quantitativ verlaufen:

I. $C_2H_5.CH$ — CH — CH_2 ; CH_2 ; CH_2 ; CH_2 — N — CH ; $CH.OH$; (Chinolinring, N)

⟶

II. $C_2H_5.CH$ — CH — CH_2 ; CH_2 ; CH_2 ; CH_2 — N ; $CO.C_6H_5$; CH_2 ; CO ; (Chinolinring, N)

Merkwürdig erscheint, daß nicht schon früher versucht worden ist, die schwer zu reinigenden Toxine, die größtenteils als dickflüssige Öle beschrieben sind, in krsytallisierende Acylderivate überzuführen, auch um für folgende Reaktionen die Iminogruppe des Piperidinringes zu schützen.

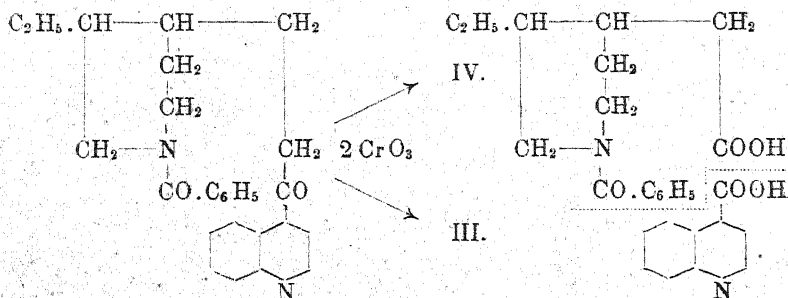
Im Gegensatz zu den stark basischen, tertiären alkylierten Toxinen, aus denen die sekundären Muttersubstanzen bisher nicht wieder regeneriert werden konnten, löst sich das Benzoyl-cinchoticin wenig in verdünnten Mineralsäuren, gibt aber damit beim fortgesetzten Erhitzen, ebenso wie bei andauernder Einwirkung von alkoholischem Kali, unter Abspaltung der Benzoylgruppe das ursprüngliche Cinchoticin zurück.

Mit dem Benzoyl-cinchoticin haben wir vorerst eine Reihe von Oxydationsproben angestellt. Chromsäure in essigsaurer Lösung oxydiert rasch, nur scheint die Einwirkung des Oxydationsmittels nicht bei der Bildung der zwei isolierten Säuren stehen zu bleiben, denn bei der Anwendung der berechneten Menge von Chromsäure wurde mindestens die Hälfte des Toxins unverändert zurückerhalten. Wir isolierten Cinchoninsäure III. und einen in Wasser schwer löslichen, sauer reagierenden Körper, dem nach Entstehung und Eigenschaften die Konstitution eines Benzoyl-cincholoipons IV. zukommen muß:

$C_2H_5.CH$ — CH — CH_2 ; CH_2 ; CH_2 ; CH_2 — N ; $CO.C_6H_5$; CH_2 ; CO ; (Chinolinring, N)

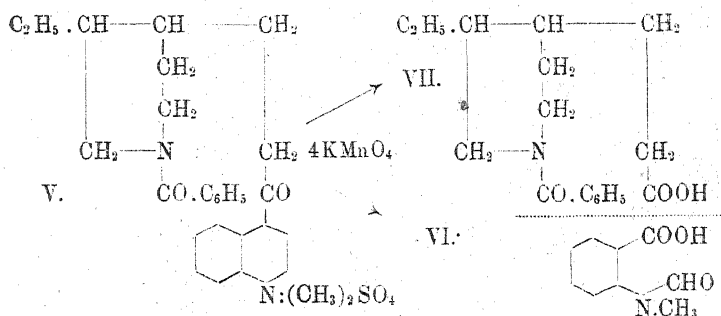
$2\,CrO_3$ ⟶ IV. und III.

IV. $C_2H_5.CH$ — CH — CH_2 ; CH_2 ; CH_2 ; CH_2 — N ; $CO.C_6H_5$; $COOH$

III. $COOH$; (Chinolinring, N)

In etwas anderer Richtung verläuft die Oxydation des Methyl-sulfomethylates von Benzoyl-cinchoticin V. mit Permanganat in kalter wäßriger Lösung. Wir erhielten als Spaltprodukt der ersten Hälfte, neben wenig Methyl-isatin, größere Mengen von Formyl-methyl-anthranilsäure VI., als Spaltprodukt der zweiten Hälfte eine Säure mit der wahrscheinlichen Struktur des Benzoyl-homocincholoipons VII.:

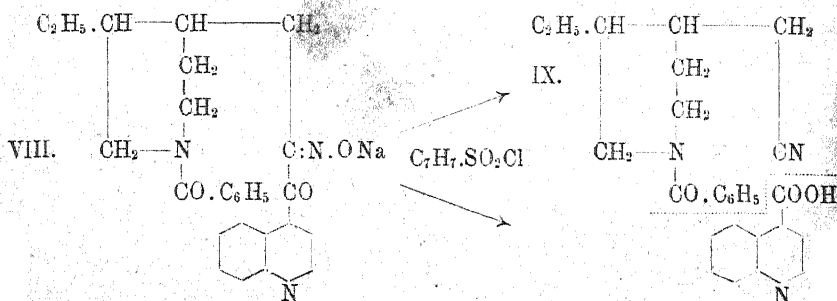
V. $C_2H_5.CH—CH—CH_2$; CH_2; CH_2; $CH_2—N$; $CO.C_6H_5$; CH_2; CO; $N:(CH_3)_2SO_4$ — $4KMnO_4$ →

VII. $C_2H_5.CH—CH—CH_2$; CH_2; CH_2; $CH_2—N$; $CO.C_6H_5$; CH_2; $COOH$

VI. $COOH$; CHO; $N.CH_3$

Viel glatter und bequemer als diese Oxydationen läßt sich die Spaltung des Toxinmoleküls herbeiführen, wenn man vom Isonitrosoderivat VIII. ausgeht, das sich aus dem Benzoyl-cinchoticin leicht herstellen läßt. Es genügt, dasselbe in alkalischer Lösung mit einem Säurechlorid, wie Benzoyl- oder noch besser *p*-Toluolsulfosäurechlorid zu schütteln, um in kürzester Zeit einen quantitativen Zerfall in die Cinchoninsäure und das Benzoyl-cincholoiponnitril IX. zu erwirken:

VIII. $C_2H_5.CH—CH—CH_2$; CH_2; CH_2; $CH_2—N$; $CO.C_6H_5$; $C:N.ONa$; CO; N — $C_7H_7.SO_2Cl$ →

IX. $C_2H_5.CH—CH—CH_2$; CH_2; CH_2; $CH_2—N$; $CO.C_6H_5$; CN

$COOH$; N

Die Trennung und Aufarbeitung dieser Produkte bietet keine Schwierigkeit.

Schließlich geht das Benzoyl-cincholoiponnitril beim Kochen mit Barythydrat durch Verseifung der Nitril- und Abspaltung der Benzoylgruppe in Cincholoipon über.

Nomenklatur.

Die gegenwärtig übliche Nomenklatur der China-Alkaloide wird schon bei einfacheren Derivaten schwer verständlich und sollte nach einheitlicheren Gesichtspunkten geordnet werden. Die Bezeichnung des Cinchotins z. B. als Hydro-cinchonin gibt weder den Grad noch den Ort der Hydrierung eindeutig an. In unseren Abhandlungen seien zukünftig die Hauptalkaloide und Umwandlungsprodukte wie folgt bezeichnet:

Cinchonin	(d)	geben durch Addition von 2 H-Atomen an die Vinylgruppe die Naturalkaloide [1])	Cinchotin	(d)
Cinchonidin	(l)		Cinchotidin	(l)
Chinin	(l)		Chinotin	(l)
Chinidin	(d)		Chinotidin	(d)

Durch Umlagerung entstehen aus diesen Basen unter Aufspaltung des Chinuclidinringes Ketone, die nach Miller und von Rhode wegen ihrer physiologischen Eigenschaften »Toxine« genannt wurden. Während sich der Ausdruck »China-Toxine« als Sammelname der Klasse wohl eignet, wird er zur Benennung eines bestimmten Derivates, z. B. Cinchotintoxin. zu schwerfällig. Wir kommen deshalb auf die Pasteursche Bezeichnung zurück. Es geben also:

Cinchonin, Cinchonidin	Cinchonicin	Cinchotin, Cinchotidin	Cinchoticin
Chinin, Chinidin	Chinicin	Chinotin, Chinotidin	Chinoticin

Die ersten Oxydationsprodukte der China-Basen, die von P. Rabe als »China-Ketone« zusammengefaßt sind, heißen dann für:

Cinchonin, Cinchonidin	Cinchoninon	Cinchotin, Cinchotidin	Cinchotinon
Chinin, Chinidin	Chininon	Chinotin, Chinotidin	Chinotinon

Experimentelles.

(Nach Versuchen von E. Rothlin und P. Brunnschweiler [2])

Benzoyl-cinchoticin (R.).

Cinchotin-chlorhydrat wurde mit 3 Tln. Natriumacetat und 10 Tln. 50-proz. Essigsäure während 30 Stunden unter Rückfluß gekocht, die Lösung hierauf unter Kühlung mit Natron übersättigt und

---

[1]) Noch einfacher wäre, wenn allgemein die Endung »idin« für beide Reihen nur für die rechtsdrehenden Basen angewandt werden könnte. Das Gegenteil für die Cinchoninreihe ist jedoch historisch zu sehr begründet.

[2]) Im Text jeweils mit R. oder B. angegeben.

das Cinchoticin mit Äther extrahiert. Bei längerem Stehen über Kali klärt sich der Extrakt vollständig, und man erhält nach dem Abdampfen des Äthers das Umlagerungsprodukt als hellgelb gefärbtes dickflüssiges Öl. Es wird ohne weitere Reinigung in das Benzoylderivat übergeführt, indem abwechselnd unter tüchtigem Schütteln kleinere Mengen Benzoylchlorid (bis zu 1 Mol.) und ca. 10% Natronlauge (2 Mol.) zugesetzt werden. Die Reaktion ist anfänglich sehr heftig. Es bildet sich vorerst ein gelbrotes Öl, das sich gegen Ende der Operation zusammenballt und schließlich unter Entfärbung zu einem weißen, krümligen Pulver zerfällt. Ein Überschuß an Benzoylchlorid ist nicht zuträglich. Die Operation ist in einer halben Stunde beendigt. Das Rohprodukt wurde mit Wasser gut ausgewaschen, abgesaugt und auf dem Wasserbade in einer Porzellanschale getrocknet. Zur Reinigung kann man es aus Alkohol oder Essigester umkrystallisieren. Aus letzterem erscheint es in konzentrisch gruppierten, weißen Nadeln. Es schmilzt bei 124°, ist in siedendem Wasser, Ligroin und Äther schwer löslich, löst sich aber leicht in Benzol und Essigester und sehr leicht in Alkohol und Chloroform. Die Ausbeute an reinem Benzoyl-cinchoticin, auf Cinchotin bezogen, beträgt stets 95—100 % der Theorie und ist von der Menge der in Reaktion gebrachten Ausgangsmaterialien unabhängig.

Benzoyl-cinchoticin ist in verdünnten Säuren in der Kälte schwer löslich. Beim Erhitzen mit 20-proz. Salzsäure löst es sich jedoch bald auf. Beim Erkalten scheidet sich dann Benzoesäure aus, und beim Übersättigen mit Lauge erhält man das ursprüngliche Cinchoticin. Die Benzoylgruppe läßt sich ebenfalls beim Erhitzen mit alkoholischem Kali abspalten.

Das Benzoyl-Derivat vermag an das tertiäre Stickstoffatom des Chinolinkernes ein Molekül Dimethylsulfat anzulagern. Die Vereinigung erfolgt glatt, wenn man zur trockenen Chloroformlösung des Benzoyl-cinchoticins die berechnete Menge Dimethylsulfat fügt. Nach Verdampfen des Lösungsmittels hinterbleibt das Additionsprodukt als gelbes Öl. Es ist in Wasser leicht löslich. Beim Versetzen der Lösung mit Alkali entsteht ein dicker weißer Niederschlag, der sich beim Erwärmen rasch rötet und dabei verschmiert. Pikrinsäure fällt aus dem Methylsulfat ein Pikrat, das aus Alkohol in gelben Nadeln vom Schmp. 152—154° anschießt. Es wurde im Vakuumexsiccator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0.1657 g Sbst.: 0.3750 g CO_2, 0.0766 g H_2O. — 0.1546 g Sbst.: 14.5 ccm N (17°, 759 mm, über 33-proz. KOH).

$C_{33}H_{33}O_9N_5$. Ber. C 61.6, H 5.1, N 10.9.
Gef. » 61.7, » 5.1, » 10.9.

Oxydation des Benzoyl-cinchoticins zu Benzoyl-cincholoipon (B.).

Benzoyl-cinchoticin ist in Eisessig leicht löslich.

1 Tl. der Base wurde in 4 Tln. des Lösungsmittels auf dem Wasserbade angewärmt und unter lebhaftem Schütteln allmählich mit $^1/_2$ Tl. Chromsäure versetzt. Nach $^1/_4$-stündigem Kochen am Rückflußkühler ließ sich bereits keine Chromsäure mehr nachweisen. Es wurde nun abgekühlt, mit 30 Tln. Wasser versetzt und mit Äther mehrmals extrahiert.

Diese Ätherlösung enthält neben viel unverändertem Benzoyl-cinchoticin das Benzoyl-cincholoipon. Letzteres wurde dem Äther durch Ausschütteln mit Barytlauge entzogen. Aus der Barytlösung wurde durch Kohlensäure das überschüssige Barythydrat, dann durch Zusatz von Kupferacetat das charakteristische Kupfersalz des Benzoyl-cincholoipons ausgefällt. Dieses bildet vorerst graugrünliche Flocken, die aber rasch zu einem grünen, dicke Faden ziehenden Öl zusammenschmelzen. In der Kälte erstarrt es und läßt sich dann gut pulverisieren. In Alkohol löst es sich sehr leicht auf und hinterbleibt beim Verdunsten desselben als tiefgrüner Teig. Das freie Benzoyl-cincholoipon erhält man durch Zersetzen des Kupfersalzes in der alkoholischen Lösung mit Schwefelwasserstoff. Durch die filtrierte Lösung wurde dann Wasserdampf geblasen, bis sich die Säure in weißen Öltröpfchen abschied, dann von neuem Alkohol zugesetzt, bis alles in Lösung war und nun der Krystallisation überlassen. Nach wochenlangem Stehen begannen sich hübsche weiße Nadeln abzusondern, die, aus Essigester-Äther umkrystallisiert, bei ca. 103° schmelzen. Zum Vergleich wurde Benzoyl-cincholoipon durch Benzoylierung eines vermittels Oxydation nach Skraup gewonnenen Cincholoipons dargestellt. Es zeigte aus Essigester-Äther krystallisiert den gleichen Schmelzpunkt (103°); aus Alkohol gereinigt schmilzt es höher bei 146—147°. Das Produkt ist sehr schwer verbrennlich und lieferte bei der Analyse stets zu niedrige Werte für den Kohlenstoff.

0.1568 g Sbst.: 0.3951 g CO_2, 0.1039 g H_2O. — 0.1523 g Sbst.: 0.3823 g CO_2, 0.1004 g H_2O. — 0.1592 g Sbst.: 7.6 ccm N (18°, 764 mm).

$C_{16}H_{21}O_3N$. Ber. C 69.8, H 7.6, N 5.1.
Gef. » 68.7, 68.5, » 7.4, 7.4, » 5.6.

Trotzdem ist die ihm zuerteilte Konstitution wohl außer Zweifel gestellt, da durch längeres Kochen mit Barytlauge unter Abspaltung von Benzoesäure Cincholoipon entsteht, das in bekannter Weise isoliert wurde.

Benzoyl-cincholoipon löst sich nur wenig in heißem Wasser und Petroläther, leichter in Äther, sehr leicht in Alkohol, Essigester und

Chloroform. Am besten krystallisiert es aus verdünntem Alkohol, weniger gut aus Essigester-Äther.

Die Ausbeute an reinem Produkt ließ bei dieser Oxydation viel zu wünschen übrig. Sie betrug kaum 10 % des oxydierten Benzoyl-cinchoticins.

Viel leichter als das Benzoyl-cincholoipon läßt sich das zweite Oxydationsprodukt — die Cinchoninsäure — isolieren. Zu diesem Zwecke wurde die essigsaure Oxydationslauge mit überschüssigem Baryt gekocht, dann mit Kohlensäure der Überschuß ausgefällt, filtriert und mit Kupferacetatlösung versetzt. Nach einigem Stehen begann die Krystallisation des charakteristischen veilchenblauen cinchoninsauren Kupfers. Ausbeute ca. 50 % der Theorie.

Oxydation des Benzoyl-cinchoticin-Methylsulfo-methylates (B).

Zur Oxydation wurde das oben beschriebene quartäre Salz in der 50-fachen Menge Wasser gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur allmählich mit ca. 4 % Kaliumpermanganatlösung oxydiert. Die Entfärbung tritt anfänglich sehr rasch ein. Dem Geruch nach wird dabei etwas Methylamin gebildet. Es werden 6 Sauerstoffatome verbraucht. Die Reaktion bleibt bis zu Ende neutral. Nachher wurde vom Braunstein abfiltriert und die Oxydationslauge mit Salzsäure angesäuert, wobei eine milchige Trübung entstand, die mit Äther extrahiert wurde. Dieser Extrakt enthält neben wenig Formyl-methyl-anthranilsäure hauptsächlich das Benzoyl-homocincholoipon, während in der wäßrigen sauren Lauge (A) namentlich der erste Körper gelöst bleibt.

Die ätherische Lösung hinterläßt beim Eindampfen das Benzoyl-homocincholoipon als rötlich-gelbes dickflüssiges Öl, das vorerst zur Trennung von dem Anthranilsäure-Derivat noch einige Male mit Wasser ausgeschüttelt wurde. Nachher wurde das Öl bis zur Lösung mit Barytlauge gekocht, der überschüssige Baryt mit Kohlensäure ausgefällt und nun mit Salzsäure angesäuert. Der entstehende krystallinische, weiße Niederschlag erwies sich als reine Benzoesäure, die schließlich der Lösung durch Ausschütteln mit Äther noch vollkommen entzogen wurde. Aus der wäßrigen Lösung wird dann vorerst das Barium als Sulfat entfernt und nun die Mutterlauge zur Trockne verdampft. Der Rückstand erstarrt sofort zu feinen rötlich-gelben Nadeln, die das noch mit Spuren von Methylanthranilsäure verunreinigte Homocincholoipon-chlorhydrat darstellen. Es wurde durch 10-stündiges Kochen mit 5-proz. alkoholischer Salzsäure verestert. Nach dem Abdestillieren des Alkohols wurde dann der Ester durch

konzentrierte Sodalösung abgeschieden, mit Äther aufgenommen und schließlich im Vakuum destilliert. Homocincholoipon-äthylester destilliert unter 11 mm Druck bei 136°.

Einfacher gestaltet sich die Reinigung des zweiten Oxydationsproduktes — der Formyl-methyl-anthranilsäure. Dampft man die wäßrige saure Lauge (A) zusammen mit den Wasser-Extrakten des Benzoyl-homocincholoipons auf dem Wasserbade ein, so wird die Formylgruppe abgespalten, und bald scheidet sich ein intensiv roter Körper ab, der die Indophenin-Reaktion gibt und den wir für Methyl-isatin ansehen. Er entsteht jedoch in sehr geringer Menge. Die davon abfiltrierte kalte Lauge wurde mit Natriumacetat versetzt, wodurch sofort ein grauer Niederschlag ausfällt. Durch zweimaliges Umkrystallisieren dieses Produktes aus heißem Wasser erhielten wir dann die bekannte Methyl-anthranilsäure vom Schmp. 178°. Die Ausbeute an diesem Produkt betrug beinahe 80% der Theorie.

Isonitroso-benzoyl-cinchoticin (R.).

Die Einwirkung von Amylnitrit bei Gegenwart von Natriumäthylat auf die China-Toxine wurde zuerst von Miller und Rohde studiert. Sie führt mit äquimolekularen Mengen der Reagenzien zu den echten Isonitrosoderivaten, während ein Überschuß an Amylnitrit auch den Imino-Wasserstoff durch die Nitrosogruppe ersetzt[1]). Nach neueren Angaben von Rohde und Schwab[2]) beträgt die Ausbeute an Isonitroso-cinchonicin im Mittel 75% der Theorie.

Ganz glatt erfolgt die Isonitrosierung des Benzoyl-cinchoticins.

50 g des Ketons wurden in 50 ccm heißem absoluten Alkohol gelöst, abgekühlt und mit einer Auflösung von 5.75 g Natrium (2 Mol.) in 100 ccm Alkohol versetzt, wobei sich die Lösung gelbrot färbt. Man setzt nun 17.5 g Amylnitrit (1 1/5 Mol.) auf einmal zu und läßt 24 Stunden in der Kälte stehen. Die Lösung zeigte nach dieser Zeit keine merkliche Veränderung. Der Alkohol wurde im Vakuum bei einer Temperatur von ca. 20—30° abgedampft, dann der dickflüssige, halbkrystallinische Rückstand in 500 ccm Wasser gelöst und zur Entfernung des unveränderten Benzoyl-cinchoticins und des Amylalkohols wiederholt mit Äther ausgeschüttelt. Einleiten von Kohlensäure in die gelbrote Lösung fällt einen schneeweißen, flockigen Niederschlag aus, so daß alles zu einem dichten Brei erstarrt. Er wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und vorerst auf Ton, dann in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade von dem hartnäckig anhaftenden Wasser befreit.

---

[1]) Brunner, B. 32, 3226 [1899]. [2]) B. 38, 306 [1905].

Die Ausbeute an Isonitroso-benzoyl-cinchoticin entspricht stets nahezu der Theorie. Ist das Amylnitrit jedoch nicht ganz rein, so bleibt ein entsprechender Teil des Ketons unangegriffen, der jedoch durch Eindampfen des Ätherauszuges und Destillation des zurückbleibenden Amylalkohols mit Dampf wieder zurückgewonnen und bei einer folgenden Operation wieder neu verwendet werden kann. In ganz geringem Maße kann namentlich beim Stehen des Reaktionsgemisches bei gewöhnlischer Temperatur auch eine Aufspaltung resp. Oxydation des Cinchoticins beobachtet werden. Neutralisiert man nämlich nach dem Ausfällen des Isonitrosokörpers durch Kohlensäure die wäßrige Mutterlauge genau mit Salzsäure und fügt zur gekochten Lösung etwas Kupfersulfat, so scheidet sich, neben wenig hellgrün gefärbten Flocken, bald unverkennbar das charakteristische blaue Kupfersalz der Cinchoninsäure aus. Die Menge ist jedoch stets sehr gering.

Das Isonitroso-benzoyl-cinchoticin löst sich in ca. 45 Tln. heißem und 200 Tln. kaltem Essigester. Es krystallisiert daraus in schönen, weißen Nadeln, die bei 175—177° schmelzen.

0.1421 g Sbst.: 0.3770 g CO_2, 0.0810 g H_2O. — 0.1600 g Sbst.: 13.5 ccm N (17°, 758 mm).

$C_{26}H_{27}O_3N_3$. Ber. C 72.7, H 6.3, N 9.8.
Gef. » 72.4, » 6.3, » 9.8.

Spaltung des Isonitroso-benzoyl-cinchoticins in Benzoyl-cincholoiponnitril und Cinchoninsäure (R.).

A. Werner und Piguet[1]) haben gefunden, daß für die *o*-Diketon-monoxime unter dem Einfluß von Benzolsulfosäurechlorid in alkalischer oder Pyridinlösung eine sogenannte »Beckmannsche Umlagerung zweiter Art« charakteristisch ist. Nach Wanderung des Oxim-hydroxyls an das Carbonyl tritt Spaltung der Kohlenstoffkette unter Bildung einer Säure und eines Säurenitrils ein. Diels und Stern[2]) haben dann gezeigt, daß die Benzoylverbindung des Diacetyl-monoxims durch verdünnte kalte Alkalilösungen im Sinne der »Wernerschen Spaltungen« zerlegt wird.

Wir haben nun konstatieren können, daß das Isonitroso-benzoyl-cinchoticin in der für die Neutralisation der entstehenden Säuren nötigen Menge verdünnter Lauge (3 Mol.) gelöst, unter der Einwirkung acylierender Agenzien meist glatt aufgespalten wird, wobei als Spaltprodukte Cinchoninsäure einerseits, Benzoyl-cincholoiponnitril andererseits erhalten werden. Die Reaktion verläuft bei Verwendung von Toluolsulfosäurechlorid quantitativ. In der Tat fanden wir stets die

[1]) B. 37, 4295 [1904]. [2]) B. 40, 1629 [1907].

berechnete Menge an cinchoninsaurem Kupfer und auch die an Benzoyl-cincholoiponnitril. Für die absolute Reinheit des letzteren Produktes sind allerdings noch weitere Beweise zu erbringen.

Isonitroso-benzoyl-cinchoticin löst sich in 1 Mol. 10-proz. Natronlauge auch bei Wasserbadtemperatur nicht vollständig auf. Beim Erkalten scheidet sich das Natriumsalz in silberglänzenden Blättchen ab. Die Aufspaltung gelang sehr gut nach folgendem Verfahren:

42.9 g Isonitrosoderivat werden in 240 g 5-proz. Natronlauge (3 Mol.) warm gelöst, die gelbrote Lösung auf 45° abgekühlt und dann auf einmal unter starkem Schütteln 19 g fein pulverisiertes *p*-Toluolsulfosäurechlorid zugesetzt. Die Reaktion setzt sofort unter lebhafter Erwärmung ein und ist schon in einigen Minuten beendigt. Auf der nunmehr hellgelb gefärbten Lösung schwimmt ein dickflüssiges braunes Öl, das von Äther leicht aufgenommen wird. Der ätherische Extrakt enthält das Benzoyl-cincholoipon, die wäßrige Lösung die Cinchoninsäure.

Daß der Isonitrosokörper vollständig verbraucht worden ist, geht schon daraus hervor, daß sich durch Einleiten von Kohlensäure in die wäßrige Lösung nichts mehr ausfällen läßt. Die Lauge wurde deshalb aufgekocht, genau neutralisiert und mit 13 g Kupfersulfat versetzt. Es zeigen sich vorerst graugrüne Flocken, die aber rasch blau werden, und sobald alles Sulfat in Lösung gegangen, hat sich bereits der größte Teil des cinchoninsauren Kupfers vollständig rein in prachtvollen dunkelblauen Kryställchen niedergeschlagen. Filtriert man erst nach tagelangem Stehen, so ist die Abscheidung quantitativ (20 g), sonst erhält man einen kleinen Rest durch Konzentration der Mutterlauge.

Aus der ätherischen Lösung erhält man das zweite Spaltprodukt — das Benzoyl-cincholoiponnitril — als tiefgelb gefärbtes dickflüssiges Öl, dessen Gewicht die theoretisch berechnete Menge (25.6) in der Regel noch leicht übertrifft, da es auch bei Wasserbad-Temperatur unter vermindertem Druck noch hartnäckig Äther zurückhält. Der Körper erstarrte auch nach längerem Stehen nicht krystallinisch. Er ist in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, außer Ligroin und Petroläther, leicht löslich. Er löst sich sehr wenig in Wasser. Im absoluten Vakuum der Quecksilberpumpe destillierte er unzersetzt als farbloses Öl bei einer Temperatur von 160—165°. Das Öl zeigte beim Erkalten milchige Trübung und Tendenz zur Krystallisation, wurde aber an der Luft rasch wieder dickflüssig. Bei vorsichtigem Erwärmen im Vakuum gelingt es dagegen, das Nitril zu sublimieren, wenn auch sehr langsam. Es setzt sich dann in schneeweißen Krystallen an, die an der Luft ebenfalls wieder weich wurden. Zur

Analyse brachten wir ein aus Alkohol umgelöstes und im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknetes Produkt.

0.1645 g Sbst.: 0.4470 g CO_2, 0.1138 g H_2O. — 0.1711 g Sbst.: 14.9 ccm N (15°, 758 mm, über 33-proz. KOH). — 0.1115 g Sbst.: 9.95 ccm N (15°, 751 mm, über 33-proz. KOH).

$C_{16}H_{20}ON_2$. Ber. C 75.0, H 7.8, N 10.9.
Gef. » 74.1, » 7.7, » 10.2, 10.3.

Benzoyl-cincholoiponnitril ist mit Wasserdampf nicht flüchtig.

Nicht so glatt verläuft die Aufspaltung des Isonitroso-benzoyl-cinchoticins mit Benzoylchlorid, die ganz analog wie oben mit *p*-Toluolsulfosäurechlorid durchgeführt wurde. Nach dem Abtrennen des Nitrils ließ sich nämlich aus der wäßrigen Lösung beim Einleiten von Kohlensäure in allerdings geringen Mengen ein Körper ausfällen, der bei 192—194° schmilzt und nicht näher untersucht wurde. Salzsäure fällt dann Benzoesäure aus. Nach deren Isolierung ließen sich ca. 90% an cinchoninsaurem Kupfer erhalten. Ebenso groß war die Ausbeute an Nitril. Bei Verwendung von 1 Mol. Phosgen wurden ca. 50% des Ausgangsmaterials unverändert zurückgewonnen. Die Untersuchung zur Aufspaltung mit diesem und anderen Acylierungsmitteln wird fortgesetzt.

Verseifung des Benzoyl-cincholoiponnitrils zu Benzoesäure und Cincholoipon (B.).

Mit Barytlauge am Rückflußkühler erhitzt, geht das Benzoyl-cincholoiponnitril allmählich unter Ammoniak-Entwicklung in Lösung. Der Verseifung der Nitrilgruppe geht aber offenbar die Abspaltung der Benzoylgruppe voraus, denn es gelang so nicht, Benzoyl-cincholoipon zu isolieren. Die vollständige Verseifung von 10 g des Nitrils erfordert dagegen mehrtägiges Erhitzen. Nachher wurde der überschüssige Baryt mit Kohlensäure ausgefällt, die Lösung mit Salzsäure angesäuert und zur vollständigen Entfernung der Benzoesäure mehrmals mit Äther extrahiert. Aus der Mutterlauge wurde das Cincholoipon in gewohnter Weise als salzsaures Salz isoliert und zur Identifizierung in den salzsauren Äthylester übergeführt. Dieses Chlorhydrat schmilzt bei 156°.

Rascher geht die Verseifung des Nitrils mit 70-proz. Schwefelsäure bei Wasserbad-Temperatur. Sie führt gleichfalls zu Benzoesäure und Cincholoipon.

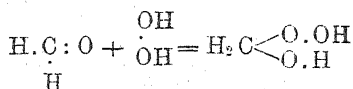
Universität Genf, Laboratorium für organische Chemie.

242. Gertrud Woker: Der Formaldehyd als Diastase-Modell. Ein Beitrag zur Theorie der Diastase-Wirkung.

(Eingegangen am 3. August 1916.)

Vor einiger Zeit habe ich über die Eigenschaften des Formaldehyds als Peroxydase- und Katalase-Modell berichtet[1]), als deren Ursache ich die Bildung eines Additionsproduktes des Formaldehyds und des Wasserstoffperoxyds von peroxydartiger Struktur betrachtete.

Dieses sekundäre Peroxyd würde sich also nach der Gleichung:

$$\underset{\textstyle H}{H.\dot{C}:O} + \begin{matrix} OH \\ \dot{O}H \end{matrix} = H_2C\begin{matrix}<O.OH \\ <O.H\end{matrix}$$

bilden. Ist kein Chromogen zugegen, so würde dieses Peroxyd nur mit dem überschüssigen Wasserstoffperoxyd unter Gasentwicklung (Katalase-Reaktion) reagieren. Ist dagegen eine zum Farbstoff oxydierbare Leukoverbindung oder ein Chromogen irgend welcher Art zugegen, so vermag das Peroxyd, Sauerstoff auf dieselben zu übertragen, d. h., es findet gleichzeitig mit der Katalase-Reaktion und daher mit dieser konkurrierend Farbstoffbildung statt.

Da der Formaldehyd imstande ist, sowohl die klassische Peroxydase-Reaktion: die Bläuung des Guajac-Terpentinöl-Gemisches, wie, im Gemisch mit Wasserstoffperoxyd, die Blaufärbung des alkoholischen Benzidins auf Fließpapier und der Lösungen der Benzidinsalze im Reagensglas, sowie der Mischung von Guajacol und *p*-Phenylendiamin zu geben, so habe ich auf Grund dieser Modelleigenschaften angenommen, daß auch bei den Oxydationsfermenten eine Aldehydogruppe für die Peroxydase-, Katalase- und auch Reduktase-Wirkungen verantwortlich zu machen seien[2]), indem diese den Fermenten ja schon lange auf Grund anderer Überlegungen zugeschriebene Aldehydgruppe in gleicher Weise wie beim Formaldehyd mit Wasserstoffperoxyd oder einem andern Peroxyd unter Bildung eines zu starken Oxydationswirkungen und zugleich zur Reaktion mit Wasserstoffperoxyd befähigten Additionsproduktes zu reagieren vermöchte.

Zu den Fermenten, welche peroxydierende und katalysierende Eigenschaften zeigen, gehört nun außer den Oxydationsenzymen im engeren Sinne bekanntlich die Diastase, die sogar vermöge dieser

---

[1]) B. 47, 1024 [1914].

[2]) Reduktase-Wirkungen können dann einsetzen, wenn der Aldehyd keine Gelegenheit hat, mit Sauerstoff oder einem Peroxyd ein Additionsprodukt von starken oxydativen Eigenschaften zu bilden.

Fähigkeit für den Wasserstoffperoxyd-Nachweis verwendet wird. Es wurde jedoch von Jacobson[1]), gestützt auf seine in jeder Hinsicht einwandfreien experimentellen Untersuchungen, die Auffassung vertreten, daß jene oxydierenden bezw. katalysierenden Wirkungen nicht dem Stärke spaltenden Enzym selber zukommen, und die Gründe, welche Jacobson ins Feld geführt hat, waren so einleuchtend, daß jeder Gedanke an eine Zusammengehörigkeit der Diastase mit oxydierenden Enzymen seither ohne weiteres beiseite geschoben wurde. Als daher Grüß[2]) in jüngster Zeit mittels seiner capillar-analytischen Methode keine Trennung von Diastase und Peroxydase bewerkstelligen konnte, zog Grüß daraus nur den Schluß, daß beide Wirkungen zwar am selben Molekül, jedoch an verschiedenen Gruppen desselben haften. Der bedeutungsvolle Befund von Grüß hat jedoch zweifellos der alten Auffassung der Identität von Diastase und Peroxydase wiederum Boden gewonnen.

Danach kann es durchaus nicht mehr als absurd betrachtet werden, wenn man noch einen Schritt weiter geht und Peroxydase- und Diastase-Wirkung als gebunden an ein und dieselbe Gruppe des nämlichen Moleküls betrachtet. Eine solche Auffassung würde auch chemisch im Bereich der Möglichkeit liegen. Wurden Peroxydase- und Katalase-Reaktion durch die Fähigkeit einer Aldehydgruppe, Wasserstoffperoxyd zu einem sekundären Peroxyd im Sinne Englers zu addieren, vermittelt, so konnte daran gedacht werden, daß die fragliche Aldehydgruppe auch imstande sei, die Elemente des Wassers H und OH zu einem unbeständigen Aldehydhydrat $R.CH{<}^{OH}_{OH}$ zu addieren. Vermöge ihrer beiden OH-Gruppen am selben Kohlenstoffatom würde jedoch eine solche Verbindung sofort wieder Wasser abspalten, und dieses Wasser könnte im Entstehungszustand (bezw. H und OH vor ihrer Vereinigung zu Wasser) zu energischeren hydrolytischen Wirkungen befähigt sein, als das gewöhnliche Lösungswasser. Die Aldehydgruppe würde so zur Wasser-Überträgerin gegenüber der Stärke. Eine solche Annahme steht durchaus in Übereinstimmung mit demjenigen, was wir über das Verhalten der Aldehyde wissen. Daß die Aldehydgruppe Wasser in dem angegebenen Sinne zu addieren vermag, zeigt das Chloral $CCl_3.\underset{H}{C}:O$, welches mit dem Wasser zu einem in diesem Falle beständigen Hydrat, dem Chloralhydrat, $CCl_3.CH{<}^{O.H}_{OH}$ zusammentritt, und in zahlreichen andern Fällen ist die

[1]) Jacobson, H. 16, 340 [1892].

[2]) Grüß, Biologie und Capillaranalyse der Enzyme (Berlin 1912), S. 46—53.

Bildung eines Aldehyds an die primäre Entstehung der entsprechenden Hydratform geknüpft.

Entsprach nun die angegebene Theorie über die Wirkungsweise diastatischer Enzyme der Wirklichkeit, so war zu erwarten, daß ein Modell für Peroxydase und Katalase, wie es der Formaldehyd darstellt, zugleich ein Modell für die Diastase in mehr oder weniger ausgeprägtem Grade sein würde.

Dies scheint nun in der Tat der Fall zu sein, wie ich auf Grund einer Reihe von Vorversuchen schließen möchte, die allerdings in Bezug auf ihre Eindeutigkeit Zweifel zulassen, die nur durch eine eingehende Untersuchung, die inzwischen von Hrn. Maggi in meinem Laboratorium in Angriff genommen worden ist, gehoben werden können.

Zunächst habe ich mir die Frage vorgelegt:

Verhält sich der Formaldehyd der Diastase analog, wenn die bekannten Methoden der Diastase-Bestimmung auf ihn angewendet werden?

Nach den praktisch gebräuchlichsten chemischen Methoden wird dabei entweder auf das Verschwinden der Blaufärbung der Stärke mittels Jodlösung innerhalb einer gewissen Zeit abgestellt, oder aber auf die Bestimmung des im Reaktionsgemisch entstehenden Zuckers.

Die erstere Methode wurde nach dem Verfahren ausgeführt, welches Wohlgemuth[1]) zur quantitativen Bestimmung der Diastase im Blut angegeben hat. Nur kamen statt der Serum-Verdünnungen Formaldehyd-Verdünnungen der käuflichen 38-proz. Formalinlösung von 1 bis 1 : 10 in Anwendung, also relativ konzentrierte Lösungen. Die Reaktion wurde entsprechend der Vorschrift im Wasser-Thermostaten von 38° vollzogen und nach ½ Stunde durch Einstellung der Gläschen in kaltes Wasser unterbrochen. Hierauf erhielt ein jedes Gläschen einen Zusatz von einigen Tropfen $^1/_{50}$-normaler Jodlösung.

Das Bild, das die Gläschen hierbei boten, war von demjenigen bei dem entsprechenden Versuch mit diastasehaltigem Serum nicht zu unterscheiden. Bei den schwächsten Formaldehydlösungen zeigte sich noch die unveränderte Blaufärbung der reinen Stärke (2 ccm 1-prom. Lösung), bei den stärkeren Konzentrationen war dieselbe einem Violettrot-Rubinrot gewichen, wie es für Erythrodextrine charakteristisch ist, und bei den formaldehydreichsten Lösungen war nur noch die gelbliche (Jod-) Färbung vorhanden (Achroodextrin-Stufe).

Die erste Art der Methoden: Die Diastasebestimmung auf Grund des Verschwindens der für das Ausgangsmaterial — die Stärke —

[1]) Wohlgemuth, Grundriß der Fermentmethoden (Berlin 1913), S. 56.

charakteristischen Blaufärbung ergab demnach ein positives Resultat. Es muß jedoch der mögliche Einwand nach allen Richtungen hin geprüft werden, ob nicht das Verschwinden der Stärkereaktion mit einem andern Vorgang als einer Spaltung in Zucker, in Zusammenhang gebracht werden könnte, wobei die Bildung einer Verbindung zwischen Stärke und Formaldehyd die wahrscheinlichste Annahme wäre. Die den verschiedenen Abbaustufen (Dextrine) entsprechenden Farben[1]), welche das Reaktionsgemisch mit Jod zu geben vermag, sprechen allerdings gegen eine solche Kondensationsreaktion. Ferner zeigte sich, wie Hr. Maggi inzwischen festgestellt hat, auch bei Verwendung von Glykogen an Stelle von Stärke die nämliche Abnahme der Jodreaktion (rotbraun) unter dem Einfluß des Formaldehyds.

Bei der zweiten Bestimmungsart kommen zunächst die Reduktionsmethoden in Betracht. Das Reduktionsvermögen des Stärke-Formaldehyd-Gemisches muß im Falle einer Stärke-Spaltung durch den hinzukommenden reduzierenden Zucker eine Zunahme erfahren. Dies scheint auch der Fall zu sein, doch müssen die gebräuchlichen Reduktionsmethoden für die Bestimmung des Formaldehyds und seiner Mischungen mit Maltose, ev. auch mit Glucose und Stärke auf ihre Zuverlässigkeit hin geprüft werden, da zweifellos Komplikationen vorhanden sind. Aus diesem Grunde habe ich mit Hrn. Maggi versucht, das Auftreten von Zucker nach einem nicht auf dem Reduktionsprinzip beruhenden Verfahren festzustellen. Besonders geeignet ist zu diesem Zweck die Moore-Hellersche Reaktion, bei der sich der Zucker durch eine Gelb- bis Braunfärbung beim Erhitzen der mit Alkali versetzten Lösungen verrät, und es ist diese Methode auch von Kübel für die Ermittlung der Diastase selbst in Vorschlag gebracht worden. Eine Gelb- bis Braunfärbung zeigt sich nun in der Tat beim Erhitzen der mit verschiedenen Formaldehyd-Verdünnungen und Alkali versetzten Stärkelösungen im Wasserbad, während die formaldehydfreien Stärkelösungen und Formaldehyd allein unter den gleichen Bedingungen keine oder nur eine geringe Farbenveränderung aufweisen. Da zudem der sehr charakteristische Geruch nach verbranntem Zucker bei Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure nur in formaldehydhaltigen Stärkelösungen eintritt, so kann kein Zweifel darüber bestehen, daß sich Zucker oder ein sehr einfach zusammengesetztes Dextrin in diesen Lösungen gebildet hat. Ein Zusammenhang zwischen der Formaldehyd-Konzentration und der Intensität der Bräunung besteht erst von einem gewissen Verdünnungsgrade an. Zu starke Konzentrationen wirken

[1]) Blau, violett, rot, gelb (Jodfarbe).

im Gegenteil, wie Hr. Maggi gefunden hat[1]), hemmend auf den Reaktionsverlauf ein.

Das gleichzeitige Auftreten gerade der beiden für die Stärkespaltung charakteristischen Reaktionen: das Verschwinden der Jodstärke-Reaktion und zwar unter Auftreten des den Stärkeabbau zu verschiedenen Dextrinen bezw. Zucker kennzeichnenden Farbwechsels und die Entstehung von Zucker bezw. einfachen Dextrinen bildet eine wesentliche Stütze für die Annahme, daß der Formaldehyd als Diastase-Modell betrachtet werden kann.

Allerdings sind die Diastasemodell-Eigenschaften beim Formaldehyd bei weitem nicht so ausgeprägt, wie seine Eigentümlichkeit, als Peroxydase-Modell zu fungieren, da er nur in relativ hohen Konzentrationen gegenüber Stärke, Glykogen und höheren Dextrinen wirksam ist, und da er auch in solchen Konzentrationen, infolge der erwähnten Hemmungswirkung nur unvollständig abbaut. Doch würde dies eher einen graduellen als einen prinzipiellen Unterschied bedeuten. Es ist sehr wohl denkbar, daß das Vermögen der verschiedenen Aldehyde zur Wasser-Anlagerung und -Abspaltung — als der Voraussetzung der Diastasewirkung — und zur Wasserstoffperoxyd-Anlagerung — als der Voraussetzung der Peroxydasewirkung — ein ungleich und von einander unabhängig ausgeprägtes sein kann.

Ein weiterer naheliegender Einwand, es könnte sich um eine Wirkung der Wasserstoffionen der dem Formaldehyd meist (infolge Oxydation) beigemengten Ameisensäure handeln, fällt dahin, da sämtliche mit Ameisensäure an Stelle des Formaldehyds angestellten Kontrollen negativ ausfielen, und da sogar die Wirkung des Formaldehyds nach Maßgabe seines Ameisensäure-Gehaltes abnahm.

Schwerwiegender ist ein anderer Einwand, der sich aus meinen viscosimetrischen Untersuchungen über die Einwirkung von Formaldehyd auf Stärke ergibt. Während bei Einwirkung von Diastase auf Stärke eine Abnahme der Viscosität zu konstatieren ist, zeigte das Formaldehyd-Stärke-Gemisch eine beständige Zunahme, die mit einer Volumenverminderung einhergeht. Möglicherweise überwiegt die durch die Volumenverminderung bewirkte Viscositätszunahme die durch die Spaltung veranlaßte Abnahme, oder aber es liegen in der feinen Capillare des

[1]) Hr. Maggi setzte zu dialysierten »Spaltgemischen« und dadurch von Formaldehyd befreiten »Dextrinen« wechselnde Mengen Formaldehyd zu und stellte hierbei fest, daß die die höchste Konzentration an Formaldehyd enthaltenden, mit Alkali versetzten Gemische beim Erhitzen keine Bräunung gaben. Erst von der Konzentration $^1/_4$ an setzte die Bräunung mit maximaler Intensität ein, um bei weiteren Verdünnungen des Formaldehyds sukzessive wieder abzunehmen.

Viscosimeters von Hess die Bedingungen für eine Retrogradation der Stärke, d. h. für eine der Hydrolyse entgegengesetzte Bildung komplexerer Moleküle, besonders günstig. In diesem Fall würde die Analogie mit der Diastase noch zu Recht bestehen, da mit und ohne den Einfluß von Diastase unter gewissen Bedingungen Stärke-Rückbildung aus Dextrinen und löslicher Stärke festgestellt werden kann[1]), und da auch in Gegenwart von Formaldehyd, wie die Verfasserin mit Hrn. Maggi konstatiert hat, die Jodreaktion beim Stehen der Spaltungsgemische namentlich bei hoher Temperatur zurückgeht (d. h. sich mehr der Jodreaktion der Stärke nähert). Doch könnte auch die Bildung einer Formaldehyd-Stärke-Verbindung die Viscositätsvermehrung veranlassen, und in diesem Fall wäre der Vorgang natürlich von einer Diastasewirkung scharf zu trennen.

Gegen eine solche Stärke-Formaldehyd-Verbindung und für das tatsächliche Vorhandensein einer dem diastatischen Stärkeabbau verwandten Hydrolyse spricht aber andrerseits wiederum (wie auch der von Hrn. Maggi in Angriff genommene Vergleich der Gefrierpunktserniedrigung von Formaldehyd- und Stärke-Lösungen allein und deren Gemisch), daß ich aus den Formaldehyd-Stärke-Gemischen mittels Phenylhydrazins nach den gewöhnlichen Methoden der Osazondarstellung einen gelben Niederschlag erhalten konnte, der in Pyridin-Alkohol aufgenommen, nach dem sehr allmählichen Verdunsten dieses Lösungsmittels die typischen Krystallrosetten der Osazone zeigte. Der Schmelzpunkt der Krystalle stimmte jedoch weder mit dem des Maltosazons, noch mit dem des Glucosazons überein. Er war wesentlich niedriger (ca. 180°) und könnte, wenn es sich überhaupt um ein Osazon handelte, wofür allerdings der Habitus sprach, am ehesten ein solches einer Trisaccharose oder eines einfachsten Dextrins sein. Doch könnten natürlich aus solchen komplizierten Gemischen isolierte Krystalle noch Verunreinigungen enthalten, die für die Depression des Schmelzpunktes und für Modifikationen der Krystallform verantwortlich zu machen wären. Erst die Darstellung einer größeren Substanzmenge wird hier Klarheit bringen

---

[1]) S. hierüber Maquin und Roux (Bl. [3] 33, 723 [1905]; A. ch. [8] 9, 179 [1906]; C. r. **142**, 1387 [1906]. Reichert, Univers. Pennsylvania medicial Bull. **23**, 57 [1910]. Lisbonne, Soc. Biol. **71**, 140 [1911]. Fernbach und Wolff, Ann. Inst. Past. **18**, 165 [1904]; C. r. **144**, 645 [1907]. Wolff, Wochenschrift für Brauerei **21**, Nr. 24 [1904]) machen allerdings ein von der spaltenden Diastase verschiedenes aufbauendes Enzym, die Amylokoagulase, für diesen Prozeß verantwortlich. S. ferner hierzu Wohl und Glimm, Bio. Z. **27**, 349 [1910].

können und auch eine scharfe Abgrenzung ermöglichen von dem Formaldehyd-phenylhydrazon, von dem es sich, nach den Literaturangaben über diese Verbindung, durch den wesentlich höheren Schmelzpunkt unterscheidet. Doch sind die Angaben über den Schmelzpunkt des Phenylhydrazons sehr variierend (zwischen 126° und 168°), so daß ein direkter Vergleich der beiden Verbindungen notwendig erscheint[1]).

Endlich läßt sich zugunsten der Auffassung, daß der Formaldehyd tatsächlich Modelleigenschaften der Diastase besitzt, eine eigentümliche Angabe verwerten, die sich in der Literatur findet.

Somlo und Laszloffy[2]) haben nämlich angegeben, daß eine 2—5-prozentige Formaldehydlösung nicht nur die Diastase nicht schädige, sondern sogar in ihrer Wirkung zu beschleunigen vermöge. Da Formaldehyd ein heftiges Enzymgift ist, so ist wohl die zugrunde liegende Beobachtung dahin zu interpretieren, daß zwar die Diastase zerstört, aber die gleichsinnige und hier offenbar stärker hydrolytische Wirkung des Formaldehyds zur Beobachtung gekommen ist.

Trotz der angegebenen Gründe möchte ich mir jedoch erst nach Abschluß der eingehenden Versuche von Hrn. Maggi ein Urteil darüber gestatten, ob der Formaldehyd wie als echtes Peroxydase-Modell[3]), so

---

[1]) Inzwischen ist durch Hrn. Maggi das Formaldehyd-phenylhydrazon in geringen Mengen dargestellt worden. Es bildet farblose, unter dem Mikroskop meist in beidseitig abgestumpften, ovalen Tafeln erscheinende Krystalle, deren höchster Schmp. 168° ist. Demgegenüber hat Hr. Maggi aus den Spaltungsgemischen von Stärke- wie von Glykogenlösungen mit Formaldehyd durch Einwirkung von Phenylhydrazin in der Hitze aus Benzol farblos krystallisierende Prismen erhalten, die scharf bei 182—183° schmolzen.

[2]) Somlo und Laszloffy, Österr. Chemikerztg. 7, 126.

[3]) Es sei mir an dieser Stelle gestattet, darauf hinzuweisen, daß van der Haar (Archives de chim. phys. et nat. 41, 312 [1916]) im Hinblick auf meine Theorie der Peroxydasewirkung (B. 43, 1321, 1327 [1910]) seine Angabe anführt, daß die Hedera-Peroxydase ein Glykoproteid sei. So sehr ich es bedaure, daß mir diese Arbeiten bei der großen Zahl der Veröffentlichungen über Peroxydasen bisher entgangen sind, und daß ich sie daher auch nicht zitiert habe, so dürfte doch kaum der Kohlenhydrat-Anteil für die peroxydierende Wirkung verantwortlich gemacht werden. Gehört doch z. B. gerade die Glykose zu den Aldehyden, die — wie ich seinerzeit festgestellt habe — nicht als »Peroxydase« zu fungieren vermag.

Was van der Haars Hinweis auf seinen Befund der sehr stark erhöhten Temperatur (Säure- und Cyanwasserstoff)-Resistenz der gereinigten Peroxydase betrifft, so spielt derselbe — so interessant er an und für sich ist — für die Frage nach der Identität von Katalyse und Peroxydase kaum eine Rolle. Denn bei den rigorosen Reinigungsoperationen dürfte das Molekül

auch als echtes Diastase-Modell zu fungieren vermag, so verlockend es auch ist, der Aldehydgruppe ebensowohl Wasser- wie Wasserstoffperoxyd-anlagernde und übertragende Fähigkeiten zuzuschreiben und damit zugleich der noch völlig im Dunkeln liegenden Theorie der fermentativen Hydrolysen in der einleitend angeführten Weise Boden zu gewinnen.

Sollte dies gelingen, dann würde die intermediäre Hydratbildung der aldehydischen Fermente wohl auch bei andern fermentativen Hydrolysen eine Rolle spielen können. Eine Stütze hierfür bietet vielleicht das Vermögen des Formaldehyds, Tischlerleim zu verflüssigen.

Da die nähere Aufklärung der hier erwähnten Fragen den Gegenstand einer Dissertation bildet, die gegenwärtig in meinem Laboratoruim von Hrn. cand. phil. Maggi ausgeführt wird, so möchte ich um Reservierung dieses Arbeitsgebiets bitten.

Institut für physik.-chem. Biologie der Universität Bern.

---

der Peroxydase selbst stark in Mitleidenschaft gezogen worden sein. Ein neues Individuum mit anderen Eigenschaften aber noch starkem Oxydationsvermögen wäre daraus hervorgegangen. Doch selbst wenn die thermostabile und insofern der Blutperoxydase vergleichbare Peroxydase mit der thermolabilen identisch wäre, deren Thermolabilität hier wie bei der Katalyse nur auf der Mitfällung durch die bei 80° ausfallenden Eiweißkörper bedingt sein würde, wie dies van der Haar annimmt, so könnte zwar nicht die gleiche Tötungstemperatur, aber das gleiche Adsorptionsvermögen an die koagulierenden Eiweißkörper für die Identität von Peroxydase und Katalase geltend gemacht werden. Allerdings müßte es bei der van der Haarschen Annahme, daß der Tötungspunkt der Enzyme mit der Hitzekoagulation der Eiweißkörper des Mediums zusammenfällt, und daß nur die Mitfällung für den Inaktivierungsprozeß verantwortlich zu machen sei, seltsam erscheinen, daß nicht jene, mit dem an und für sich nach van der Haars Annahme doch thermostabilen Enzym beladenen Koagula, die oxydativen und sonstigen Eigentümlichkeiten des zuvor in der Lösung enthaltenen Enzyms annehmen, wie es bei anderen Fermentfällungen der Fall ist, und wie sich auch aus formaldehydhaltiger Milch, wie ich mit Hrn. Briesenmeister feststellen konnte, der Formaldehyd mit dem Casein bei dessen quantitativer Ausfällung nach Hoppe-Seylers Vorschrift ausscheidet und dem Niederschlag »Peroxydase-Reaktionen« erteilt. Merkwürdig muß nach der van der Haarschen Auffassung auch der gleiche Tötungspunkt der Peroxydase von Milch und Pflanzensäften (80°) erscheinen; da die Ungleichartigkeit der in beiden Fällen vorliegenden Eiweißkörper auch einen verschiedenen Koagulationspunkt und damit also nach van der Haar eine verschiedene Tötungstemperatur für die fraglichen Enzyme erwarten läßt.

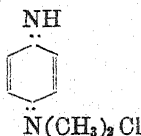
243. Gertrud Woker: Die Theorie der Benzidin-Oxydation in ihrer Bedeutung für Peroxydase-Untersuchungen.

[Mitteilung aus dem Institut für Phys.-chem. Biologie der Universität Bern.]

(Eingegangen am 3. August 1916.)

Alle Arbeiten über Peroxydasen, die mit Hilfe des Benzidins als Substrat ausgeführt werden, verlangen in erster Linie ein Studium des Oxydationsmechanismus dieser Substanz. Dieser ist nun viel verwickelter, als im allgemeinen angenommen wird, und mit allen Nebenprozessen ist er noch durchaus nicht lückenlos erkannt. Immerhin können die wesentlichen Punkte dank der schönen Arbeiten von Willstätter und seinen Mitarbeitern Kalb, Piccard usw., sowie Kehrmann, Schlenk und Knorr heute als aufgeklärt gelten.

Die Benzidin-Oxydation kann vorerst nicht als ein Ding für sich betrachtet werden. Ihre Aufklärung hängt vielmehr aufs engste mit derjenigen der Oxydation der Phenole und Amine der Monophenylreihe zusammen und mit der Kenntnis der hierbei gebildeten Oxydationsprodukte von ganz- oder partiell-chinoidem Typus.

Die ersten hierher gehörigen Beobachtungen verdanken wir Wurster[1]), der bei der Oxydation der alkylierten *p*-Diamine eine nach seinem Entdecker als Wurstersche Salze bezeichnete intensiv gefärbte Körperklasse auffand. Das sog. Wurstersche Rot wurde zuerst im Jahre 1885 von Bernthsen[2]) als chinoides Salz angesprochen, eine Annahme, die Nietzki[3]) durch die Formel eines Chinon-imoniumsalzes,

zum Ausdruck brachte, während Willstätter[4]) im Gegensatz zu dieser ganz- oder »*holo*-chinoiden« Struktur auf eine »teilweise und verteilte« oder »*meri*-chinoide« Struktur schloß. Bei der Oxydation von Di- wie Tetramethyl-*p*-phenylendiaminsalz erhielt er[5]) partiell-chinoide

---

1) Wurster, B. 12, 1803, 1807, 2071 [1879].

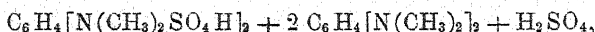
2) Bernthsen, A. 230, 162 [1885]; 251, 11, 49, 82 [1889].

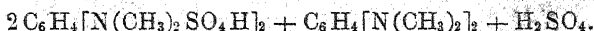
3) Nietzki, Org. Farbstoffe, 5. Aufl., S. 199 [1906].

4) Willstätter, B. 41, 1462 [1908].

5) Willstätter, l. c., vorige Fußnote und Willstätter und Piccard, B. 41, 1473 [1908].

Salze. Im ersten Fall wurde die Oxydation mit Brom durchgeführt und lieferte bei 1 Atom pro Molekül ein partielles Oxydationsprodukt von maximaler Färbung, während bei Anwendung von 2 Atomen Brom ein farbloses, ganz-chinoides Salz entstand, das sich mit der Leukobase zu dem schon erwähnten Wursterschen Rot vereinigte. Diese Bildungsweise, wie die Tatsache, daß der Körper von den beiden Extremen aus, vom alkylierten Diamin durch partielle Oxydation, vom ganz-chinoiden Salz aus durch partielle Reduktion erhalten werden kann, stützte die Willstättersche Auffassung, daß es sich bei den gefärbten Salzen um partiell-chinoide Verbindungen von der Art der Chinhydrone handle, auf die schon früher Kehrmann[1]) bei seiner Deutung der von Jackson und Calhane[2]) erhaltenen grünen und blauen Oxydationsprodukte des *p*-Phenylendiamins und des Dibrom-*p*-phenylendiamins nachdrücklichst hingewiesen hatte. Auch waren die erwähnten, von Kehrmann als »chinhydronartige Additionsprodukte der schwach gefärbten Diiminsalze an die Salze der Diamine resp. an die freien Diamine« betrachteten Verbindungen von diesen Forschern zu den Chinhydronsalzen des Phenazins[3]) in Parallele gesetzt worden. Bei den partiellen Chinoiden, auf welche Willstätter bei der Aufklärung der Wursterschen Salze stieß, würde es sich nach ihm bei stark gefärbtem Farbsalz um eine $^1/_3$-chinoide Verbindung,

$$C_6H_4[N(CH_3)_2SO_4H]_2 + 2\,C_6H_4[N(CH_3)_2]_2 + H_2SO_4,$$

handeln, bei schwach gefärbtem dagegen um eine $^2/_3$-chinoide Verbindung,

$$2\,C_6H_4[N(CH_3)_2SO_4H]_2 + C_6H_4[N(CH_3)_2]_2 + H_2SO_4.$$

Die Oxydation des Tetramethyl-*p*-phenylendiaminsulfats wurde mit Stickoxyden bewerkstelligt und führte zur sukzessiven Bildung zweier partiell-chinoider Salze, von denen das eine schwarze, mit intensiv blauer Farbe in Lösung gehende Krystalle liefert, während das andere nur in Lösung schwächere Blaufärbung zeigt. Das intensiv

---

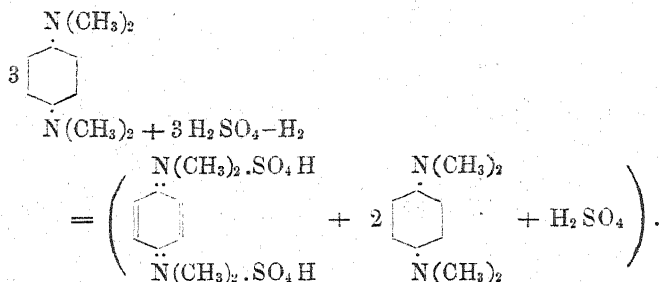
[1]) Kehrmann, B. 38, 3777 [1905].

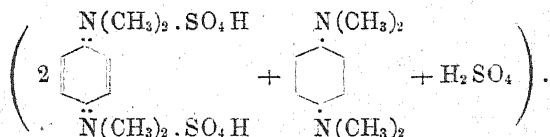
[2]) Jackson und Calhane, B. 35, 2496 [1902]; Am. 31, 209 [1904]; s. auch Pringsheim, B. 38, 3354 [1905], dessen Ansichten über zwei isomere Reihen von Chinondiiminsalzen jedoch auf einer auch von Willstätter, B. 38, 2244 [1905] ursprünglich hier zur Erklärung herangezogenen Hypothese von v. Baeyer über gerade und gezackte Doppelbindung als Ursache von Isomerie fußen.

[3]) Hinsberg und Garfunckel, A. 292, 260 [1896]; Kehrmann, A. 322, 71 [1902].

gefärbte Farbsalz würde nach Willstätter und Piccard $^1/_3$-chinoid sein und nach folgender Reaktionsgleichung entstehen:

$$3\,\left[N(CH_3)_2\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2\right] + 3\,H_2SO_4 - H_2$$

$$= \left(N(CH_3)_2.SO_4H \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2.SO_4H + 2\,N(CH_3)_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 + H_2SO_4 \right).$$

Es wäre dies das ebenfalls nach seinem Entdecker benannte Wurstersche Blau, während das höher oxydierte, viel schwächer und nur in Lösung gefärbte Salz, dessen Farbe sich durch Zusatz von Leukochlorid — offenbar durch Zurückführung auf die $^1/_3$-chinoide Verbindung — um ein Vielfaches verstärken läßt, wahrscheinlich $^2/_3$-chinoid ist, entsprechend der Formel:

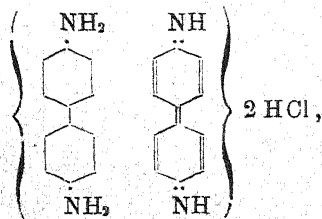
$$\left(2\,N(CH_3)_2.SO_4H \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2.SO_4H + N(CH_3)_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 + H_2SO_4 \right).$$

Zu ganz analogen Produkten führt nun auch die Oxydation der Amine und Phenole der Biphenylreihe. Hier war es Liebermann[1]), der zuerst die chinoide Natur des durch Destillation von Buchenholzteer dargestellten Cörulignons erkannte, und zahlreiche andere Forscher stellten in der Folge Chinone dieser Reihe dar[2]), wobei sich jedoch die Frage aufwerfen läßt, ob dort, wo es sich um stark gefärbte, meist blaustichige Produkte handelt, *meri*-chinoide Verbindungen und nicht *holo*-chinoide vorgelegen haben, da zwischen diesen hochmolekularen Körpern die Analyse allein kaum entscheiden kann. Schon von Moir[3]) ist auch in der Tat durch Zusatz von Brom zu einer angesäuerten Toluidinlösung ein blauer, chinhydronartiger Körper erhalten worden. In systematischer Weise ist jedoch erst durch Willstätter und seine Schüler[4]) Kalb und Piccard das Studium

[1]) Liebermann, B. 5, 746 [1872]; 6, 381 [1873]; A. 169, 221.

[2]) S. die Literatur hierüber in der Arbeit von Schlenk, A. 363, 313, 314 [1908].

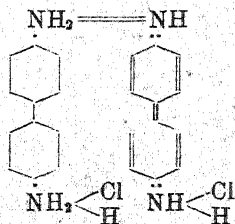
[3]) Moir, Proc. chem. Soc. 22, 258; s. ferner derselbe Soc. 91, 1308.

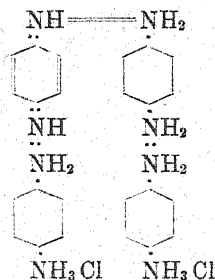
[4]) Willstätter und Kalb, B. 37, 3761 [1904]; 38, 1232 [1905]; 39, 3474 [1906]; Kalb, Inaug.-Dissert. München [1905]; Willstätter und Piccard, B. 41, 1458 [1908].

der blaugefärbten Verbindungen in Angriff genommen worden, die bei der Oxydation von Hydroxyl- und Aminoderivaten des Biphenyls entstehen, und die je nach den Bedingungen der Oxydation auf dieser Stufe stehen bleiben oder zu gelb gefärbten Produkten weiter oxydiert werden können. Die Auffassung Willstätters, daß im ersteren *meri*-chinoide, im zweiten Fall *holo*-chinoide Verbindungen vorliegen, ist auch diejenige von Kehrmann[1]) und Schlenk[2]). Eine kleine Differenz zwischen den Anschauungen Willstätters und denjenigen der beiden letztgenannten Forscher besteht nur in Bezug auf den Grad der Analogie der *meri*-Chinon-imoniumsalze von der Art der Wursterschen Salze und der Chinhydrone. Willstätter und Piccard (l. c.) sehen in der neben der sehr geringen Dissoziation der Wursterschen Salze auffallenden äußerst leichten Spaltbarkeit der Chinhydrone eine Stütze für die Annahme einer nicht ganz analogen Konstitution, während Kehrmann und Schlenk eine absolute Analogie in der Konstitution von Chinhydronen und Wursterschen Salzen annehmen. Kehrmann sieht den erwähnten Unterschied nur als einen graduellen an und Schlenk weist darauf hin, daß das *meri*-Dichlor-ditoluchinondiimmoniumchlorid sich ebenso leicht in Lösung zu spalten vermag, wie die Mehrzahl der Chinhydrone. Die Dissoziationstendenz würde bei einem Wursterschen Salz nur durch den Grad der Basizität der zum Komplex vereinigten Amin- und Iminkomponente bestimmt und zwar in dem Sinne, daß die Dissoziationstendenz mit Abnehmen der Basizität zunimmt. Man hätte demnach in einem gegebenen Fall im wesentlichen nur darüber schlüssig zu werden, ob in dem blauen *meri*-chinoiden Produkt eine $^1/_3$-, $^1/_2$- oder $^2/_3$-chinoide Verbindung vorliegt, vorausgesetzt, daß man nicht noch andere als diese bei den Wursterschen Salzen und Chinhydronen geläufigen Bruchteile anzunehmen gezwungen sei. Ein $^1/_2$-chinoides Oxydationsprodukt des salzsauren Benzidins z. B. würde nach der von Willstätter gewählten und von Schlenk übernommenen Schreibweise folgendermaßen zu formulieren sein:

[1]) Kehrmann, B. 41, 2340 [1908].
[2]) Schlenk, A. 363, 313 [1908].

während die 1/3- und 2/3-chinoiden Verbindungen einen Amin- bezw. einen Iminkomplex mehr in der Klammer enthalten würden, wie bei den Wursterschen Salzen der Monophenylreihe.

Von einer näheren Bezeichnung der Bindung zwischen den Amin- und Imin-Komponenten hat Willstätter und nach ihm Schlenk abgesehen, da er der Ansicht ist, daß hier wie bei den Chinhydronen aus Phenolen nur Partialvalenzen die spezifisch chinhydronartige Bingung vermitteln. Soweit es sich um Chinone und nicht um Chinonimide handelt, wird man dieser Auffassung unbedingt zustimmen müssen, es wäre denn, daß man die Vierwertigkeit des Sauerstoffes als regulären Zustand betrachtet.

Bei den Chinonimiden scheint es mir dagegen nicht notwendig zu sein, zu Partialvalenzen zu greifen, da in der Fünfwertigkeit des Stickstoffs die notwendige Voraussetzung zum Zustandekommen von Hauptbindungen gegeben ist. Ich würde nicht so vermessen sein, hier den Versuch zu wagen, Konstitutionsformeln für *meri*-chinoide Oxydationsprodukte der Amine aufzustellen, wenn damit nicht zugleich ein Anhaltspunkt für das Verständnis der Färbung bei den Chinhydronen und Wursterschen Salzen gewonnen werden könnte, und wenn nicht verschiedene Beobachtungen über die Oxydation des Benzidins — zum Teil anläßlich der im vorigen Jahre im hiesigen Institut ausgeführten, später ausführlich zu veröffentlichenden Untersuchung der Benzidinreaktion des Blutes durch meinen Mitarbeiter Hrn. Dr. med. vet. Kjöllerfeldt — nur durch Konstitutionsformeln einer »Erklärung« zugänglich würden. Die obige Formulierung des halbchinoiden Benzidinblaus, die nach dem Typus des von Schlenk untersuchten *meri*-Dichlor-ditoluchinon-diimoniumchlorids aufgestellt ist, zeigt, daß 2 Moleküle HCl auf den Chinhydronkomplex kommen. Nimmt man an, daß je eine Amino- und eine Iminogruppe Träger von 1 HCl sind, so blieben je eine NH_2- und eine NH-Gruppe mit ungesättigtem, d. h. dreiwertigem N, und es wäre durchaus begreiflich, daß sich diese beiden ungesättigten Stickstoffatome unter einander binden. Es würde dies der nebenstehenden Formel für das Chinhydron entsprechen:

Diese Formel steht mit folgenden Tatsachen im Einklang:

1. Sie stimmt überein mit der Beobachtung von Hrn. Dr. Kjöllerfeldt — die für die von ihm angestrebte Herstellung eines Benzidinreagens von konstantem Wirkungswert äußerst wichtig war —, daß ein Optimum der Reaktionsfähigkeit des Benzidins erreicht wird, wenn man das Dichlorhydrat mit soviel Natronlauge neutralisiert, daß auf 1 Mol. Benzidin noch 1 Mol. HCl kommt. Nur bei einer solchen, auf halbem Wege stehenbleibenden Neutralisation ist durch das intermediäre Auftreten von dreiwertigem Stickstoff eine Grundbedingung für das Zustandekommen der Chinhydronbindung erfüllt. Eine ähnliche Erklärung dürfte auch gültig sein für das Optimum der Oxydation des *p*-Phenylendiamins, welches Bach[1]) für einen Säurezusatz zur Base im Verhältnis 0.5 : 1 festgestellt hat. Vielleicht wäre dem blauen *meri*-chinoiden Oxydationsprodukt des *p*-Phenylendiamins die Konstitution zuzuschreiben:

2. Die auf voriger Seite angegebene Formel für das Diphenochinon-diimoniumchlorid erklärt die ungemein leichte Zerstörbarkeit des gefärbten Produktes durch Säuren wie durch Basen. Beide wirken durch Sprengung der Doppelbindung zwischen den Stickstoffatomen, die Säuren vermöge ihrer stärkeren Affinität zu den basischen Gruppen, wahrscheinlich unter Bildung von je 1 Mol. des entsprechenden Benzidinsalzes und eines *holo*-chinoiden Salzes[2]), die Basen durch Begünstigung der Hydrolyse, indem an Stelle der gegenseitigen Absättigung der vierten und fünften Valenz einer Imin- und Aminstickstoffgruppe die Absättigung durch die Elemente des Wassers H und OH erfolgt.

3. Die angegebene Chinhydronformel erklärt den leichten Zerfall der Verbindung in ein vollständiges Reduktionsprodukt wie in ein

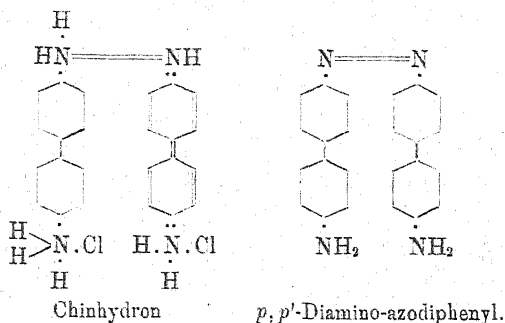
---

[1]) Bach, Fermentforschung **1**, 197 [1915].

[2]) Die primäre Säurewirkung kann auch als mit der Basenwirkung identisch betrachtet werden. Der hierdurch bedingten Hydrolyse zu Ammonium- und Immoniumbase würde dann bei Gegenwart von Säure die Salzbildung nachfolgen.

vollständiges Oxydationsprodukt (*holo*-Chinoid) durch reduktive bezw. oxydative Agenzien.

4. Die Chinhydronformel erklärt am zwanglosesten das Auftreten eines roten Farbstoffs gerade in den aktivsten Benzidinlösungen, da diesem Körper nach Kalb (l. c.) die Konstitution eines Azofarbstoffs zuzuschreiben ist. Sein Zusammenhang mit dem Ringsystem des Chinhydrons geht ohne weiteres aus den beiden folgenden Formeln hervor:

Chinhydron — *p, p'*-Diamino-azodiphenyl.

5. Dieselbe Formel kann das Auftreten der Farbe im *meri*-chinoiden Zustand und ihre Abnahme beim Übergang in den *holo*-chinoiden Zustand erklären; denn nach der Theorie von Liebermann und Kostanecki ist es die Anhäufung von Chromophoren — jener durch Doppelbindungen ausgezeichneten Gruppen —, welche farbgebend wirkt. Vor den *holo*-chinoiden Immoniumsalzen haben aber die *meri*-chinoiden Verbindungen das voraus, daß bei ihnen mindestens an einer Stelle im Molekül (bei den halbchinoiden Chinhydronen) das komplexe Chromophor, das den Chinonimidkomplex charakterisiert, unmittelbar mit einer weiteren Doppelbindung gekoppelt ist:

$$\vdots N:N:\langle\ \rangle=\langle\ \rangle:N:$$

Sind $^1/_3$-chinoide Verbindungen möglich, so würde sich das chinoide Chromophor nochmals mit einer Doppelbindung beladen:

$$\vdots N:\dot{N}:\langle\ \rangle=\langle\ \rangle:\dot{N}:\dot{N}\vdots$$

wenn man wenigstens Körpern dieser Art die folgende Formel zuschreibt:

$$ClH_3N.\langle\ \rangle-\langle\ \rangle.NH_2:HN:\langle\ \rangle=\langle\ \rangle:NH:H_2N.\langle\ \rangle-\langle\ \rangle.NH_3Cl.$$

Unter bestimmten Bedingungen scheint sich auch bei der Oxydation des Benzidins eine solche $^1/_3$-chinoide Verbindung zu bilden,

die sich durch eine abnorm intensive Blaufärbung auszeichnet. Hr. Dr. Kjöllerfeldt konstatierte eine derartige multiple Färbung nur in Gegenwart von suspendierten Benzidinkrystallen, und dieser Umstand ließ leider einen, die Annahme eines $^1/_3$-Chinoids beweisenden Versuch, durch Bestimmung des Oxydationswerts des Niederschlags mittels Zinnchlorür-Titration so lange als zwecklos erscheinen, bis eine quantitative Trennung des unveränderten Benzidins vom Benzidinblau gefunden ist.

Die angegebenen Konstitutionsformeln haben natürlich zur Voraussetzung, daß die Grundvorstellung der weiter oben genannten Forscher, nach welchen es sich bei den erwähnten Farbsalzen um partiell-chinoide Verbindungen handelt, den Tatsachen entspricht.

Nun ist demgegenüber allerdings von Madelung[1]) gerade im Hinblick auf die Benzidin-Oxydation behauptet worden, daß auch stark gefärbte (blaue) *holo*-chinoide Verbindungen existieren. Madelung stützt sich hierbei auf die Angabe von Rößler und Glasmann[2]), daß Benzidin aus überschüssiger Jodlösung 2 Atome Jod pro Molekül aufnehme, und auf seine eigene Beobachtung, daß bei der Benzidin-Oxydation mittels Jodlösung das zunächst gebildete blaue *meri*-chinoide Salz durch weiteren Jodzusatz statt einer Entfärbung eine Vertiefung »zu einer dunkelvioletten Nuance erfährt, wobei von der $^1/_{100}$-normalen Jodlösung Quantitäten von 8.5—15 ccm auf 10 ccm des erstmals aufgenommenen Jods gebunden werden«. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei der Oxydation mittels Broms.

Diese Tatsachen beweisen jedoch in keiner Weise die Annahme von Madelung, wonach die natürliche Deutung des unter Bindung von 2J pro Benzidinmolekül gebildeten Oxydationsproduktes diejenige eines *holo*-chinoiden Diphenochinon-diimoniumjodides sei, und wonach es sich bei dem analogen Produkt der Brom-Oxydation jedenfalls um das entsprechende *holo*-chinoide Bromid handelt.

Entsprechend der von Piccard[3]) in seiner Erwiderung an Madelung geäußerten Ansicht, daß Brom und Jod nicht allein oxydierend, sondern zugleich substituierend in das Benzidinmolekül eingreifen, würde das folgende, mit der Auffassung der gefärbten Verbindungen als »*meri*-Chinoide« in Einklang stehende Reaktionsschema den von Madelung angeführten Tatsachen vollauf gerecht.

Der zunächst unter Verbrauch von 1 Jod- oder Bromatom gebildete blaue Körper wäre, wie auch Madelung annimmt, das *meri*-

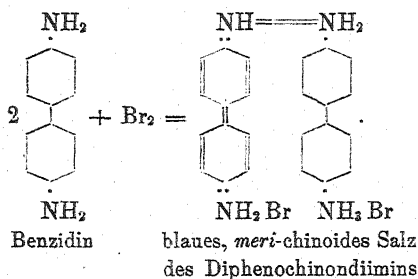
[1]) Madelung, B. 44, 626 [1911].
[2]) Rößler und Glasmann, Ch. Z. 1903, 986.
[3]) Piccard, B. 44, 959 [1911].

chinoide Imoniumsalz, das der Einfachheit wegen als halb-chinoid gebaut betrachtet werden kann:

NH_2 — $NH{=}{=}NH_2$

2 [Benzidin] $+ Br_2 =$ [Salz] .

NH_2 — NH_2Br NH_3Br

Benzidin — blaues, *meri*-chinoides Salz des Diphenochinondiimins

Die beobachtete Farbvertiefung würde nun aber nicht mit einer Weiteroxydation, sondern mit einem Eintritt von Halogen (Brom oder Jod) an Stelle von Iminwasserstoff verknüpft sein:

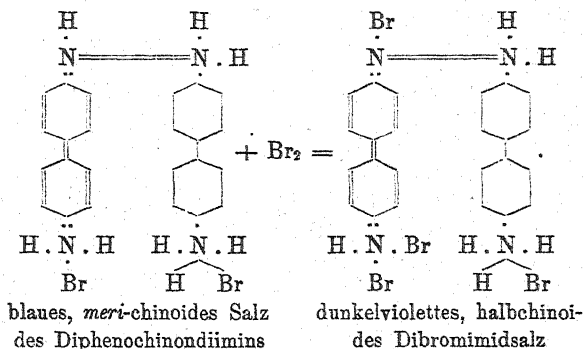
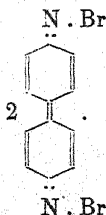
H H — Br H

N═══N.H — N═══N.H

$+ Br_2 =$.

H.N.H H.N.H — H.N.Br H.N.H

Br H Br — Br H Br

blaues, *meri*-chinoides Salz des Diphenochinondiimins — dunkelviolettes, halbchinoides des Dibromimidsalz

Erst nach dieser Substitution würde weitere Oxydation unter Bildung von 2 Mol. des chinoiden Dibromids folgen:

braunes, chinoides Dibromid, das teilweise mit gelber Farbe in Lösung geht.

Lassen sich also die Beobachtungen von Madelung mindestens ebensogut wie durch seine Annahme von blaugefärbten *holo*-Chinoiden, nach der Willstätter-Kehrmann-Schlenkschen Auffassung deuten, so sprechen andere Angaben von Madelung direkt für diese letztere und damit gegen seine eigene Deutung. So erwähnt Madelung das vollkommen gleichartige Verhalten seiner »*meri*- und

holo-chinoiden« Verbindungen — und was besonders schwer ins Gewicht fällt, die Spaltung auch seines »*holo*-Chinoids« in Benzidin und das chinoide Dichlorimid durch Salzsäure, wodurch geradezu der Konstitutionsbeweis für ein echtes *meri*-Chinoid geliefert ist.

Es besteht folglich kein Grund, die weiter oben dargelegten Grundlagen der Benzidin-Oxydation, wie wir sie den Arbeiten Willstätters und seiner Schüler, wie auch Kehrmanns und Schlenks verdanken, in Zweifel zu ziehen. Dieses sichere Fundament ist vielmehr das einzige, das in dem schwierigen Gebiete Halt gewährt.

An diese Arbeiten müssen daher auch alle Versuche anknüpfen, noch nicht geklärten Beobachtungen bei der Benzidin-Oxydation eine theoretische Deutung zu geben und Schlußfolgerungen von den Erscheinungen bei der Oxydation dieses Chromogens auf die anderen bei der Ermittlung von Oxydationsfermenten benutzten Amine und Phenole zu ziehen. Wahrscheinlich wird sich ganz allgemein dabei herausstellen, daß sehr viele von den »Aktivierungen« und »Paralysierungen« durch Säuren, Basen und andere Zusätze zum Reaktionsgemisch, die man auf Rechnung einer Beeinflussung des Oxydationsfermentes zu setzen gewöhnt ist, nur in einer Beeinflusung des Reagens ihre wirkliche Ursache besitzen.

Für das Benzidin konnte dies von Hrn. Dr. Kjöllerfeldt direkt bewiesen werden. Als bei seinen Versuchen ein ungemein starker Wechsel im Ausfall der Benzidin-Oxydation unter dem Einfluß des Blut-Wasserstoffperoxyd-Gemisches zutage trat und systematische Änderungen des Mediums durch die erwähnten Zusätze den großen Einfluß dartaten, den namentlich Säuren und Basen auf die Reaktion auszuüben vermögen, entstand für uns die weitere Frage nach dem Angriffsort des betreffenden wirksamen Agens. War das Ferment durch den Zusatz betroffen, so mußte ein Ansäuern oder Alkalischmachen des Benzidin-Reagens und nachheriges Neutralisieren vor Zusatz des Blutes einflußlos sein. Es zeigte sich jedoch, daß dies keineswegs zutraf. Trotz der stattgefundenen Neutralisation war der Verlauf der Oxydation mehr oder weniger stark geschädigt und zwar bei vorherigem Zusatz von Basen mehr als bei Zusatz von Säuren. Es mußte also mit dem Benzidin selbst durch die Änderung der Reaktion des Mediums eine Veränderung vor sich gegangen sein.

Ein Wechsel zwischen der Benzidinbase und ihren Salzen konnte für die Änderung allein nicht verantwortlich gemacht werden; denn eine solche wäre ja durch die Neutralisation wieder aufgehoben worden. Hierdurch wurde auch ausgeschlossen, daß Säure oder Base

ihre Wirkung nicht auf das Benzidin, sondern auf sein Oxydationsprodukt — intermediär gebildetes Benzidinblau — ausgeübt haben könnten. Ja selbst ohne irgend einen fremden Zusatz zeigten die verwendeten Lösungen von Benzidinchlorhydrat eine Änderung der »Farbenaktivität«, wie Hr. Dr. Kjöllerfeldt die Neigung eines Chromogens zur Oxydation unter Farbstoffbildung bezeichnet hat. Die Farbenaktivität nahm in allen Fällen zu beim Stehen der Lösungen des Benzidinchlorhydrats, und vorhandener Bodenkörper zeigte nach jedem neuen Aufguß von Wasser größere Aktivität. Ursprünglich nahezu inaktive Benzidinkrystalle und deren Lösung wurden mit der Zeit aktiv und aus solchen Lösungen fielen bisweilen spontan Krystalle von anderem Habitus (lange biegsame Nadeln) und maximaler Farbenaktivität aus. Dieser Polymorphismus und das ungleichartige chemische Verhalten zeigte sich auch, als Hr. Dr. Kjöllerfeldt die Benzidinbase mit wechselnden Mengen von Salzsäure und Wasser behandelte und das Reaktionsprodukt in Bezug auf seine Krystallform und seine chemische Reaktionsfähigkeit prüfte.

Die chemische Aktivität, wie die Krystallform und die Löslichkeit der Krystalle erwiesen sich dabei als in hohem Maße abhängig von der Herstellungsweise des Benzidinchlorhydrats. Die ungleiche chemische Aktivität äußerte sich dabei nicht allein in der verschiedenen Befähigung des Benzidinpräparats zur Oxydation, sondern auch in einer ungleichen Zersetzungsfähigkeit beim Erhitzen. Trotz des gleichen Schmelzpunkts von ca. 341° war das Verhalten beim Erhitzen ein durchaus verschiedenartiges. Während die einen der in allen Fällen schön krystallisierten Präparate auch bei langsamem Erhitzen unzersetzt ohne jede Dunkelfärbung schmolzen, zersetzten sich die anderen beim allmählichen Erhitzen schon weit unter dem Schmelzpunkt. Schon von 160° an trat bisweilen Schwärzung ein, und von einem Schmelzpunkt der Substanz konnte infolgedessen nur dann gesprochen werden, wenn man die langsame Zersetzung bei tiefer Temperatur durch Vorwärmen des Schmelzpunktsapparats auf ca. 330° umging. Die ohne vorherige Zersetzung schmelzenden Krystalle erwiesen sich als nahezu inaktiv. Stabiliät bezw. Labilität gegenüber dem Angriff des Benzidinchlorhydrat-Moleküls durch Erhitzen und durch oxydative Agenzien gingen also durchaus parallel. Eigentümlicher Art ist der Zusammenhang zwischen Löslichkeit und Aktivität der Benzidinsalz-Krystalle. Man hätte annehmen sollen, daß die Stärke des Ausfalls der Benzidinreaktion in hohem Maße abhängig sein würde von der Benzidin-Konzentration im Reaktionsgemisch. Je größer die Löslichkeit des Benzidins, desto intensiver würde danach die bei der Oxydation erhaltene Färbung sein.

Benzidin	Krystallform	Schmelzpunkt	Zersetzlichkeit	Löslichkeit bei 20°	Acidität der gesättigten Lösung bei 20° pro 1 ccm $^{n}/_{100}$-Na OH ccm	Farbenaktivität	Bemerkungen
I [1])	Blättchen	341°	von 160° an unter allmählicher Schwärzung	fast 0	0.9	1 : 10 000 000	Lösung enthält suspendierte Krystalle
II [1])	Stäbchen	341°	kurz vor dem Schmelzen	50 %	1.0	1 : 1 000 000	die Acidität von II und III wurde erst nach längerem Stehen der Lösung bestimmt
III [2])	polymorphe Stäbchen	341—342°	keine; schmilzt scharf ohne merkbare Schwärzung	70 %	4.8	Anfang = 0, nach längerem Stehen schwach aktiv	
1 [3])	polymorphe Stäbchen	310°	teilweise von 117° [4]) an ohne Schwärzung	größer als 2	0.6	1 : 100 000	
2 [3])	Blättchen, Nadeln und kleine, schlecht ausgebildete Stäbchen	341°	groß, mit Schwärzung vor dem Schmelzpunkt	größer als 1, aber kleiner als 1	0.1	1 : 1 000 000	Phenolphthalein als Indicator

[1]) 2 g Benzidinbase wurden mit 4 ccm einer 25-prozentigen HCl-Lösung unter Wasserzusatz gekocht, ohne daß eine vollständige Lösung gelang und filtriert. Der auf dem Filter bleibende Rückstand ist mit I, der aus dem Filtrat auskrystallisierte Anteil mit II bezeichnet.

[2]) Zu 2 g Benzidinbase wurden 2 ccm 25-prozentiger HCl gesetzt und wie bei [1]) mit Wasser bis zur vollständigen Lösung gekocht und filtriert. III ist das aus dem Filtrat auskrystallisierte Benzidin.

[3]) 1 g Benzidinbase wurde in 11.85 g HCl gebracht. 10.85 g norm. HCl ist die für ein Dichlorhydrat berechnete nötige Menge Salzsäure. Hierzu kam noch 1 g norm. HCl als Überschuß. Die Mischung wurde gekocht und bis zur vollständigen Lösung Wasser hinzugefügt. Nun wurde, um ein Monochlorhydrat zu erhalten, der Überschuß plus ein HCl mit 6.4 ccm norm. Na OH neutralisiert und filtriert. 1 bedeutet die Krystalle aus dem Filtrat; 2 diejenigen aus dem Filterrückstand. Rückstand, Filtrat und Mutterlauge zeigten bei der Beilsteinschen Probe Chlorgehalt, jedoch der Rückstand am wenigsten.

[4]) Schmelzpunkt der Benzidinbase um 120°.

Aller Erwartung zum Trotz war aber gerade das Gegenteil der Fall. Wie dies die vorstehende Tabelle der betreffenden Versuche von Hrn. Dr. Kjöllerfeldt zeigt, in der Krystallform, Schmelzpunkt, Zersetzlichkeit beim Erhitzen, Löslichkeit, Acidität der Lösung und Farbenaktivität der Benzidin-chlorhydrat-Präparate verschiedener Herkunft nebeneinander gestellt sind, war das schwerlöslichste Benzidin-Präparat das weitaus farbenaktivste, das leichtlöslichste dagegen das beinahe inaktive Produkt. Hierdurch erscheinen die Aktivitätsunterschiede noch besonders prägnant.

Da sich bei dem stark aktiven Präparat zahlreiche Krystalle in der Lösung vorfanden, so konnte in diesem Umstand (der vielleicht die Bedingung für das Zustandekommen einer besonders farbkräftigen $^{1}/_{3}$-chinoiden Verbindung darstellt) die Ursache der multiplen Färbung zu suchen sein. Um eine Adsorptionserscheinung, die durch die in der Lösung suspendierten Krystalle als solche veranlaßt würde, kann es sich jedoch nicht handeln, da andere feste Partikelchen einen solchen Einfluß nicht besitzen. Nur für Kohle konnte Hr. Dr. Kjöllerfeldt eine schwache Begünstigung der Oxydation nachweisen, die aber in keinem Verhältnis zu der hier beobachteten Verstärkung der Färbung steht.

Die Wirkung der Löslichkeit mußte daher mit einer die Reaktionsfähigkeit ungünstig beeinflussenden Veränderung des Reaktionsmediums[1]) zusammenhängen, welche das Benzidin-chlorhydrat hervorzubringen vermag. Mit abnehmender Löslichkeit mußte daher auch die Quantität des »Paralysators« abnehmen und die Fähigkeit zur Oxydation eine entsprechende Zunahme erfahren.

Welches ist nun dieser »Paralysator«, den das Benzidin-chlorhydrat selbst in seine Lösung hineinbringt?

Die Tabelle (S. 2330) gibt hierüber sicheren Aufschluß. Vergleicht man in derselben Farbenaktivität, Acidität und Löslichkeit der verwendeten Präparate von Benzidin-chlorhydrat, so zeigt sich, daß das von Hrn. Dr. Kjöllerfeldt als inaktiv befundene, sehr leicht lösliche Benzidin-chlorhydrat in gesättigter Lösung pro ccm 4.8 ccm $^{1}/_{100}$-norm. Natronlauge verbrauchte, während die aktiven Produkte in gesättigter Lösung eine 5—50-mal geringere Acidität besitzen. Der Zusammenhang zwischen Aktivitätsgrad und Löslichkeit wird also durch diese

[1]) Die Bedeutung des Reaktionsmediums für die Peroxydase-Reaktionen hat auch Bach im Juliheft des Archives des sc. phys. et nat. **42**, 56, 62 [1916] dargelegt, in Ausdehnung seiner früheren Untersuchungen in dieser Richtung auf den Einfluß der sauren oder basischen Natur der Chromogene auf deren Oxydation (bei verschiedener Reaktion des Mediums).

Tatsache in ein helles Licht gerückt; denn je leichter löslich ein Benzidin-chlorhydrat ist, desto mehr würde es die Acidität der Lösung vermehren und damit seine Oxydation hemmen, während umgekehrt gerade die schwer löslichsten Produkte am leichtesten oxydabel sind, weil sie nur verschwindende Mengen der hemmenden Säure in das Reaktionsgemisch hineintragen.

Auf denselben eigenartigen Zusammenhang zwischen Acidität und Farbenaktivität hatten schon die übrigen Beobachtungen von Hrn. Dr. Kjöllerfeldt hingewiesen, so die unter Punkt 1 erwähnte Aktivierung, die mit einer Neutralisierung des Dichlorhydrates (entsprechend dem Verlust von ein HCl pro Benzidin-chlorhydrat-Molekül) einhergeht. Ferner erklären sich hierdurch die erwähnten Erscheinungen der allmählichen Selbstaktivierung, welche die Benzidin-chlorhydrat-Krystalle in Berührung mit Wasser, sowie die Lösung selbst erleiden. Es kann nach dem Vorausgeschickten wohl kaum zweifelhaft sein, daß es sich bei dieser Selbstaktivierung um einen Salzsäureverlust handelt. Mit jeder Erneuerung des über dem Bodenkörper stehenden Wassers geht dem Reaktionsgemisch die durch hydrolytische Spaltung des Salzes in die Lösung übergegangene freie Salzsäure verloren. Es wird dadurch allmählich bei einer beständig zunehmenden Zahl von Molekülen der durch Neutralisation mit Natronlauge rasch zu erreichende Zustand erhalten, der mit der Erzeugung freier Aminogruppen aus dem nachfolgend angegebenen Grunde die Hauptbedingung für die Aktivierung schafft. Auch bei längerem Stehen der Lösung ohne Auswechseln des Lösungswassers kann, namentlich bei höherer Temperatur[1]), eine allmählich zunehmende Aktivierung stattfinden. Hier würde man wohl die Abgabe von hydrolytisch abgespaltener Salzsäure an die Luft für die Aktivierung verantwortlich machen können. Auch die von Hrn. Dr. Kjöllerfeldt, wie früher schon von meinem Mitarbeiter, Hrn. Briesenmeister, beobachtete Zunahme der Aktivität beim Umkrystallisieren des Benzidin-chlorhydrats kann im wesentlichen mit einem Salzsäure-Verlust in Zusammenhang gebracht werden. Dementsprechend würde umgekehrt die beim Kochen reichlich hydrolytisch abgespaltene Salzsäure die sehr geringe Aktivität des in der Mutterlauge enthaltenen Benzidins bedingen.

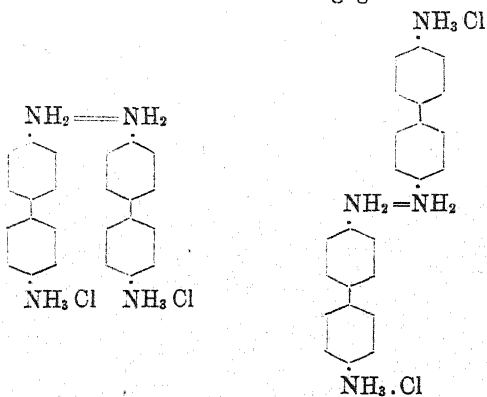
Welches können nun aber die Gründe für die erwähnte Wirkung der Salzsäure sein? Eine der Ursachen liegt wohl in der Zerstörung gebildeten Benzidinblaus durch Säuren. Aber diese Ursache ist nicht

---

[1]) Es handelte sich bei diesen Beobachtungen um Lösungen, die Dr. Kjöllerfeldt bei seinen Peroxydase-Bestimmungen benutzte, die er anfänglich bei auf 45° erhitzten Lösungen ausführte.

die einzige und nicht die ausschlaggebende, denn wie schon erwähnt, ergibt sich aus den Versuchen von Hrn. Dr. Kjöllerfeldt, daß dem Benzidin nicht nur während, sondern schon vor seiner beginnenden Oxydation die Reaktionsfähigkeit in mehr oder weniger weitgehendem Maße durch Säurezusatz genommen werden kann.

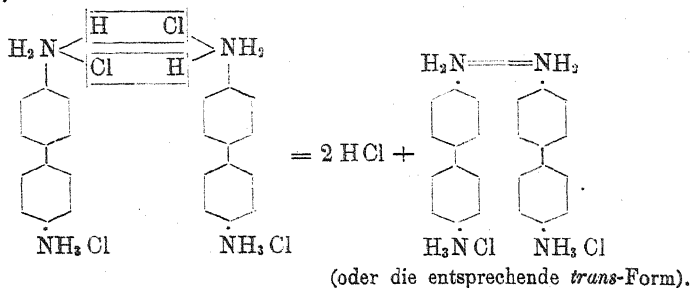
Die Veränderung durch Säure muß also die Struktur des Benzidin-Moleküls selbst betreffen. Eine Erklärung, die zugleich den chemischen Eigenschaften (Reaktionsfähigkeit) der verschiedenartig hergestellten Benzidin-Präparate und der angeführten Variabilität in Bezug auf Krystallform und Löslichkeit gerecht zu werden vermag, bietet sich in der Vorstellung, daß es bei der Neutralisation der wäßrigen Lösungen des Benzidin-chlorhydrats und bei unvollständiger Zugabe von Salzsäure zur Benzidinbase zur Bildung von Doppelmolekülen kommt, die in einer *cis*-Form und einer *trans*-Form aufzutreten vermögen. Die *cis*-Form wäre die viel schwerer lösliche, aber die in chemischer Hinsicht labile Modifikation. Da sie schon das Ringsystem des Chinhydrons enthält — also gleichsam ein Leukochinhydron darstellt —, könnte sie mit größter Leichtigkeit durch Wegoxydation von 2H in das blaue Chinhydron übergehen.

Aktives Benzidin würde demnach diesem reduzierten Chinhydron entsprechen. Die *trans*-Form wäre demgegenüber die bei der Oxydation wie bei der Zersetzung durch Erhitzen stabile Form und damit der Anteil des Benzidins, der die Farbenaktivität des Präparats herabsetzt. Die folgenden Konstitutionsformeln für das aktive und inaktive Benzidin werden dieser Auffassung gerecht.

Aktives Benzidin (Dibenzidin) (*cis*-Form) Inaktives Benzidin (Dibenzidin) (*trans*-Form).

Bedingung für das Zustandekommen des einen wie des anderen bimolekularen Benzidins ist die Fortnahme von 1 HCl aus dem Benzidin-dichlorhydrat, da der 5-wertige Stickstoff, wie er in den beider-

seitig mit HCl abgesättigten Aminogruppen des Dichlorhydrats vorliegt, begreiflicherweise keine Neigung zeigen wird, weitere Verbindungen, und noch dazu mit gleichartigen Gruppen, einzugehen. Bei Zusatz von Natronlauge und bei der Selbsthydrolyse wird dagegen Salzsäure abgespalten und in das relativ indifferente Kochsalz übergeführt. Die hierdurch freiwerdenden Aminogruppen vermögen sich nun, dank ihrem 3-wertigen Stickstoff, unter einander zu binden, wenn nicht schon die Bindung unmittelbar als Folge einer Salzsäure-Abspaltung von Molekül zu Molekül zustande kommt, entsprechend der Formel:

$$\begin{array}{ccc} H_2N< & \begin{array}{|cc|} H & Cl \\ \hline Cl & H \end{array} & >NH_2 \\ | & & | \\ C_6H_4 & & C_6H_4 \\ | & & | \\ C_6H_4 & & C_6H_4 \\ | & & | \\ NH_3Cl & & NH_3Cl \end{array} = 2\,HCl + \begin{array}{ccc} H_2N & = & NH_2 \\ | & & | \\ C_6H_4 & & C_6H_4 \\ | & & | \\ C_6H_4 & & C_6H_4 \\ | & & | \\ H_3NCl & & NH_3Cl \end{array}.$$

(oder die entsprechende *trans*-Form).

Ob die *cis*-Form oder die *trans*-Form resultiert, hängt offenbar von zahlreichen Faktoren ab. Da Hr. Dr. Kjöllerfeldt durch Wegneutralisierung von 1 HCl pro Molekül Benzidinum hydrochloricum bei Zusatz von $^1/_{100}$-*n*. Natronlauge zu einer $^1/_{100}$-mol. Lösung des salzsauren Benzidins ein sehr haltbares Reagens von konstanter und starker, wenn auch noch weiter steigerungsfähiger Wirksamkeit[1]) darstellen konnte, so könnte man annehmen, daß unter diesen Bedingungen nur die *cis*-Form entsteht. Doch wäre es immerhin möglich, daß sich z. B. gleiche Mengen der *cis*- und *trans*-Modifikation bilden würden, daß aber bei Beginn der Oxydation der *cis*-Form durch die Störung des Gleichgewichts, das sich zwischen den beiden Stereoisomeren in der Lösung ausgebildet hat, der durch Oxydation ausscheidende *cis*-Anteil sofort aus der *trans*-Form nachgeliefert würde, bis alles Benzidin, sei es direkt oder nach vorhergegangener Umlagerung, schließlich in Benzidinblau übergeführt ist[2]). Die Acidität

---

[1]) Nähere Angaben folgen in der noch nicht publizierten ausführlichen Arbeit von Hrn. Dr. Kjöllerfeldt.

[2]) Weit unübersichtlicher gestalten sich die Aktivierungsverhältnisse beim umgekekrten Vorgang, dem Zusatz von Salzsäure zur Benzidinbase, da in diesem Fall mehr Reaktionsmöglichkeiten gegeben sind, die bei einem selbst geringen Wechsel der Reaktionsbedingungen zu einem völlig verschiedenartig zusammengesetzten Substanzgemisch führen können, wie dies aus den Untersuchungen von Hrn. Dr. Kjöllerfeldt hervorgeht.

würde im Sinne dieser stereochemischen Auffassung nach 2 Richtungen hin eine Wirkung auszuüben vermögen:

1. Wird durch Überführung von Aminogruppen mit 3-wertigem N in Ammoniumsalzgruppen mit 5-wertigem N (der infolge seiner Absättigung keine Polymerisationstendenz mehr zeigen wird) die Bildung der Doppelmoleküle verhindert, die vermöge ihrer chemischen Eigenart als Leukochinhydron besonders leicht in Chinhydron überzugehen vermögen.

2. Wird durch die Wirkung der Säure die Umlagerung der labilen *cis*-Form, wie sie das Leukochinhydron darstellt, in die stabile zur Oxydation wenig geneigte *trans*-Form katalytisch beschleunigt. Diese inaktivierende Umlagerung ist wohl auch die Ursache für die irreparable Veränderung des Benzidins durch Säuren wie durch Basen, da Wasserstoffionen und Hydroxylionen häufig solche Isomerisierungen eines labileren zu einem stabileren Produkte zu katalysieren vermögen, wie uns dies gerade in der erwähnten Umwandlung der aktiven *cis*-Form in die inaktive *trans*-Form entgegentritt. Ist diese Umwandlung irreversibel, so kann eine Rettung der Aktivität durch Neutralisation in einem bestimmten Moment nur in dem Maße stattfinden, als noch Moleküle in der *cis*-Form vorhanden sind. Auf die schon veränderten Moleküle besitzt dagegen, entsprechend den Beobachtungen von Hrn. Dr. Kjöllerfeldt, die Neutralisation keine Wirkung mehr.

Zusammenfassung.

Fassen wir zum Schluß nochmals die wichtigsten Punkte über die Benzidin-Oxydation zusammen:

1. Das Benzidin gibt nach Willstätter und den anderen erwähnten Forschern bei seiner Oxydation wie die Amine und Phenole der Monophenylreihe (mit *para*-ständigen Substituenten) Oxydationsprodukte verschiedenen Grades, die sich durch ihre Färbung unterscheiden. *holo*-Chinoide sind gelb, *meri*-Chinoide blau gefärbt. Die *meri*-chinoiden Verbindungen können die halbchinoiden Chinhydrone sein, die also in ihrem Molekül je einen Chinon- (bezw. Chinonimid-) und einen Phenol- (bezw. Amin-)Komplex enthalten. Die *meri*-Chinoide können aber diese beiden Komponenten auch in einem anderen Verhältnis aufweisen. So besitzen die $^1/_3$-chinoiden Wursterschen Salze 2 Amin- und einen Chinonimin-Komplex, während die $^2/_3$-chinoiden umgekehrt einen Amin- und 2 Chinonimin-Komplexe enthalten. Die Färbekraft nimmt vom $^1/_3$-chinoiden Salz an, das die tiefste blaue Nuance zeigt, ab. $^2/_3$-*meri*-chinoide Verbindungen sind schwach blau, *holo*-chinoide, wie gesagt, gelb gefärbt.

2. Es wurde, auf den Arbeiten Willstätters basierend, eine Konstitutionsformel für das bei der Benzidin-Oxydation entstehende Chinhydron und andere *meri*-Chinoide aufgestellt und die Tatsachen angegeben, welche zur Aufstellung einer solchen Formel führten (S. 2323 und 2327).

3. Es wurde gezeigt, daß viele Aktivierungen und Paralysierungen durch Säuren und Basen, die man einer Beeinflussung des betreffenden Fermentes zuschreibt, auf eine Beeinflussung des Reagens (Benzidin) zurückzuführen sind.

4. Benzidin-chlorhydrat-Lösungen unterliegen einer Autoaktivierung beim Stehen, und vorhandener Bodenkörper zeigt mit jedem neuen Wasseraufguß eine Zunahme der Aktivität.

5. Chemische Aktivität (Oxydation, Zersetzung beim Erhitzen), Krystallform und Löslichkeit des Benzidinum hydrochloricum hängen von der Herstellungsweise dieses Reagens ab.

6. Unzersetzt schmelzende Krystalle von Benzidinum hydrochloricum sind von geringer Farbenaktivität, während unter starker Schwärzung sich zersetzende farbenaktiv sind.

7. Die Farbenaktivität eines Benzidinum hydrochloricum-Präparats ist um so größer, je geringer seine Löslicheit ist und umgekehrt.

8. Die unter 4. und 7. erwähnten Erscheinungen sind eine Folge der hydrolytischen Spaltung des Benzidinum hydrochloricum. Je mehr Salzsäure durch diesen Vorgang in die Lösung hineingelangt, desto ungünstiger liegen die Bedingungen für die Überführung des Benzidins in Benzidinblau. Schwer lösliche Benzidin-dichlorhydrat-Präparate sind dementsprechend aktiv, leicht lösliche inaktiv, weil die hydrolytische Spaltung nur den gelösten Anteil betrifft. In gleicher Weise ist Salzsäureverlust für die Autoaktivierung der Lösungen beim Stehen und des Bodenkörpers bei Erneuerung des Lösungswassers, sowie beim Umkrystallisieren der Präparate verantwortlich zu machen.

9. Durch Alkalizusatz zum Benzidin-dichlorhydrat kann eine beträchtliche Erhöhung der Farbenaktivität des Präparats unmittelbar erzielt werden, die ihr Maximum bei der Wegneutralisation von 1 HCl pro Molekül Benzidin erreicht.

10. Umgekehrt kann auch die Aktivität der Benzidinbase durch Zusatz von Salzsäure bis zu dem erwähnten Maximum gesteigert werden.

11. Es wurde versucht, den optimalen Aktivitätspunkt bei partieller Neutralisation oder einem anderweitigen Salzsäureverlust mit der Bildung von Doppelmolekülen des Benzidins, die schon das Ringsystem des Chinhydrons enthalten und daher besonders leicht der

Oxydation verfallen, in Zusammenhang zu bringen, entsprechend den Formelbildern:

$$H_2N<\begin{vmatrix} H & Cl \\ Cl & H \end{vmatrix}>NH_2$$

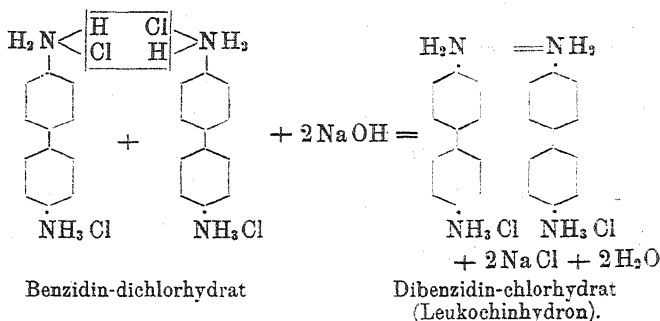
NH₃Cl NH₃Cl + 2 NaOH =

H_2N $=NH_2$

NH_3Cl NH_3Cl

$+ 2\,NaCl + 2\,H_2O$

Benzidin-dichlorhydrat

Dibenzidin-chlorhydrat (Leukochinhydron).

12. Es wurde angenommen, daß sich mit dieser »*cis*-Form« isomere Doppelmoleküle vom *trans*-Typus bilden können, die den nicht unter Zersetzung schmelzenden, schwer oxydablen und daher die Aktivität herabsetzenden Anteil mancher Benzidin-Präparate darstellen.

---

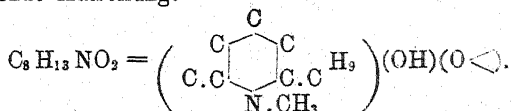
244. K. Heß: Über den Abbau des Scopolins. Erwiderung an Herrn E. Schmidt[1]).

[Aus dem Chem. Inst. d. naturw.-mathem. Fakultät der Universität Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 19. September 1916.)

Vor Jahresfrist[2]) habe ich mit A. Suchier eine zweibasische Säure der Piperidinreihe beschrieben, die durch Abbau aus Scopolin über Hydro-scopolin erhalten worden war, und die sich mit der von F. Wissing[3]) und mir synthetisch dargestellten *N*-Methyl-piperidin-α,α'-dicarbonsäure[4]) identisch erwiesen hat. Dadurch war es möglich geworden, das Scopolin-Molekül als einen Abkömmling der Piperidinreihe mit in α,α'-Stellung angegliederter Kohlenstoffkette aufzufassen. Wir gaben daher unter weiterer Berücksichtigung des vorliegenden experimentellen Materials anderer Forscher der Scopolin-Formel folgende Aufrollung:

$$C_8H_{13}NO_2 = \left(\begin{array}{c} C \\ C \quad C \\ C.C \qquad C.C \\ N.CH_3 \end{array} H_9 \right)(OH)(O<).$$

---

[1]) Da ich seit 1 Jahr in Heeresdiensten tätig bin, erfolgt diese Erwiderung erst heute.

[2]) B. 48, 2058 [1915]. [3]) B. 48, 1907 [1915].

[4]) In unserer Mitteilung hat diese Säure irrtümlicherweise den Namen *N*-Methyl-hexahydro-lutidin-α,α'-dicarbonsäure erhalten.

Zu Anfang dieses Jahres hat dann E. Schmidt[1]) zunächst in diesen Berichten eine Erwiderung auf unsere Resultate gegeben. Hr. Schmidt sagt S. 165, »daß seine Versuche im Arch. d. Pharm. **247**, 80 [1909] gelehrt haben, daß das Hydro-scopolin durch Oxydation in eine zweibasische Säure verwandelt werden kann, welche mit einer *N*-Methyl-piperidin-α,α'-dicarbonsäure identisch ist.«

Ich bedaure, dies aus seiner Mitteilung im Archiv der Pharmazie nicht entnehmen zu können. Dort wird mitgeteilt, daß nach Versuchen, die, wie ich in meiner vorgenannten Mitteilung bereits hervorhob, im einzelnen nicht wiedergegeben sind, eine zweibasische Säure aus Hydro-scopolin erhalten worden ist, die nach den Analysendaten der *N*-Methyl-piperidin-Reihe angehören soll. Da die Möglichkeit bestand, daß dieses analytische Material eine *N*-Methyl-piperidin-α,α'-dicarbonsäure ist, wurde dort versucht, diese Säure synthetisch zu gewinnen. Da somit die Frage über das Grundskelett des Scopolins keineswegs als gelöst betrachtet werden konnte — die Auffindung von Pyridin-methylchlorid bei der Oxydation mit Chromsäure neben anderen Oxydationsprodukten kann wohl kaum als eindeutig angesehen werden und kommt für die Stellung der Seitenkette und der Sauerstoffatome überhaupt nicht in Frage —, so hatte ich mir erlaubt, die Frage in diesem Sinne zu lösen, da das Problem von Hrn. Schmidt sieben Jahre lang nicht weiter behandelt zu sein schien. Daß im Jahre 1913 von Hrn. Schmidt eine Fortsetzung seiner Arbeit in der Apothekerzeitung[2]) in einer vorläufigen Mitteilung angekündigt war, konnte ich freilich nicht ahnen, da mir diese Zeitschrift nicht zugänglich ist. In dieser Veröffentlichung, die mir seitdem Hr. Schmidt freundlichst zur Verfügung gestellt hat, findet sich nun aber auch nichts Bestimmtes über die Lösung des Problems. Hr. Schmidt faßt hier vielmehr das Ergebnis seiner Resultate mit den Worten zusammen: »Jedenfalls waren bei der Einwirkung von Methylamin auf Dibrom-pimelinsäureester zwei isomere Methyl-piperidin-dicarbonsäuren entstanden, von denen die eine vielleicht identisch ist mit der aus Scopolin erhaltenen Dicarbonsäure.« Also auch hier ist nichts Sicheres über das Grundskelett des Scopolins ausgesagt worden. Außerdem behält sich hier Hr. Schmidt die Lösung des Problems vor, so daß ich bedauern muß, von dieser Mitteilung keine Kenntnis gehabt zu haben. Erst nachdem meine Abhandlungen mit Wissing und Suchier erschienen waren, hat dann Hr. Schmidt seine mittlerweile gewonnenen Resultate ver-

[1]) B. **49**, 164 [1916]. Auf die Erwiderungen in Ar. **253**, 497, 604 [1915] gehe ich nicht ein.

[2]) Vergl. B. **49**, 165 [1916] und Ar. **253**, 497 [1915].

öffentlicht, die genau das bestätigen, was durch unsere Arbeiten festgelegt war. Bekanntgegeben sind also die sicheren Tatsachen über die Konstitution zuerst von uns. Hatte Hr. Schmidt sie vorher schon gewonnen — nach seinen Angaben[1]) hat er sie äußerer Verhältnisse wegen nicht veröffentlichen können —, so hätten wir uns die Mühe gewiß gerne erspart.

Chronik: K. Heß und F. Wissing: Synthese der *N*-Methyl-hexahydropyridin-α,α'-dicarbonsäure. B. 48, 1907 [1915].

K. Heß und A. Suchier: Über den Abbau des Scopolins. B. 48, 2057 [1915].

Erste Veröffentlichung von E. Schmidt nach dem Erscheinen von Arbeiten in Ar. **247**, 79 [1909] und Apoth.-Zeitg. **1913**, Nr. 69: Über den Abbau des Scopolins, B. **49**, 164 [1916]. Es folgten dann E. Schmidt: Über das Scopolin, Ar. **253**, 497 [1915] und E. Schmidt: Über einige stickstoffhaltige Abkömmlinge der Pimelinsäure, Ar. **253**, 604 [1915]. Beide Arbeiten sind erst nach der Veröffentlichung erschienen, zu der wir hier Stellung nehmen. Erst sie enthalten das Beweismaterial für die Ergebnisse, für die Schmidt somit zu Unrecht Priorität beansprucht.

---

245. M. M. Richter: Über die aromatischen Ester der Schwefligsäure.

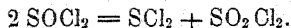
(Eingegangen am 25. September 1916.)

Die große Klasse der aromatischen Ester der Schwefligsäure ist noch so gut wie unbekannt. Der einzige bekannte Vertreter dieser Klasse ist das von Anschütz und Posth[2]) dargestellte Brenzcatechin-sulfit.

An Versuchen, den einfachsten Repräsentanten, das Diphenylsulfit zu gewinnen, hat es nicht gefehlt. Michaelis[3]), der beste Kenner auf dem Gebiete der Thionylverbindungen, beschränkt sich auf die kurze Mitteilung: »Die Untersuchung der Einwirkung von Thionylchlorid auf Phenol verlief resultatlos«.

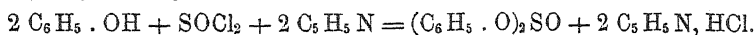
Später zeigte Tassinari[4]), daß hierbei 4.4'-Dioxy-diphenylsulfid, $(HO.C_6H_4)_2S$, entsteht. Das Thionylchlorid verhält sich hier, wie dies übrigens — namentlich anorganischen Verbindungen gegenüber — schon mehrfach beobachtet worden ist, wie ein Gemisch von SCl_2 und SO_2Cl_2:

$$2\,SOCl_2 = SCl_2 + SO_2Cl_2.$$

---

[1]) Siehe Fußnote 2 auf voranstehender Seite. [2]) B. **27**, 2752 [1894].
[3]) A. **274**, 175 [1893]. [4]) G. **20**, 363 [1890].

Unter Zuhilfenahme von Chloraluminium gelangten Smiles und Bain[1]) ferner zu dem wahrscheinlich polymeren 4.4'-Dioxy-diphenyl-sulfoxyd, $(HO.C_6H_4)_2SO$.

Wie ich nachstehend zeigen werde, entstehen die aromatischen Ester der Schwefligsäure quantitativ in einfacher Weise bei Verwendung von Pyridin:

$$2\,C_6H_5.OH + SOCl_2 + 2\,C_5H_5N = (C_6H_5.O)_2SO + 2\,C_5H_5N, HCl.$$

Diese Reaktion scheint eine allgemeine zu sein, und ist an einer Reihe von Phenolen durchgeführt worden.

Die Anfangsglieder, das Diphenyl-sulfit und die Ditolyl-sulfite, sind gegen Wasser und wäßrige Alkalien recht beständig. Diese nicht erwartete Eigenschaft schlägt jedoch bei den Homologen und namentlich bei Einführung negativer Gruppen ins Gegenteil um, so daß solche Verbindungen oft schon beim Trocknen im Exsiccator unter Abgabe von Schwefligsäure weitgehende Zersetzung erleiden.

Die Sulfite waren von mir in der Absicht hergestellt worden, um durch Oxydation oder in anderer Weise zu den gleichfalls noch unbekannten aromatischen Sulfaten zu gelangen. Diese Hoffnung hat sich jedoch nicht erfüllt. Dagegen führt die Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf die Sulfite in chemisches Neuland — zu einer neuen Körperklasse. Über diese Reaktion und die hierbei entstehenden Verbindungen soll in einer besonderen Arbeit berichtet werden.

Diphenyl-sulfit, $OS(O.C_6H_5)_2$.

Zu einer Mischung von 18.8 g Phenol, 15.8 g Pyridin und 100 ccm Schwefelkohlenstoff läßt man 11.9 g Thionylchlorid, gelöst in 30 ccm Schwefelkohlenstoff, ohne Kühlung langsam zutropfen. Ein Überschuß von Pyridin ist zu vermeiden, da salzsaures Pyridin in Pyridin löslich ist. Auch die Kühlung des Schwefelkohlenstoffs ist besser zu unterlassen, weil das salzsaure Pyridin bei höherer Temperatur (40—45°) dichter wird und sich daher besser absaugen und auswaschen läßt. — Nach Entfernung des Schwefelkohlenstoffs im mäßigen Vakuum bei Tagestemperatur wird die restierende Flüssigkeit in einem Saugkolben unter Erwärmung in einem 30° warmen Wasserbade zwei Stunden unter öfterem Bewegen bei 12—15 mm im Vakuum behandelt.

Das in dieser Weise hergestellte Diphenyl-sulfit besitzt eine schwach-strohgelbe Farbe, ist zumeist geruchlos und gibt bei der Analyse scharf stimmende Werte (im Gegensatz zu dem destillierten

[1]) Soc. 91, 1119 [1907].

Produkt). — Ausbeute quantitativ. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck tritt völlige Verkohlung — unter Bildung von etwa 40 % Phenol — ein. Der Vakuumdestillation im H-Strom unterzogen, siedet es bei der zweiten Destillation konstant bei 185° (korr.) unter 15 mm Druck, wobei jedoch immer noch geringe Zersetzung stattfindet. — Ausbeute hierbei nur 70 %. Ob die Verbindung vielleicht im SO_2-Strom unzersetzt destilliert, möge dahingestellt bleiben. Das destillierte Sulfit ist eine wasserhelle, stark lichtbrechende und schwach nach Schwefligsäure riechende Flüssigkeit. Es ist schwerer als Wasser.

$C_{12}H_{10}O_3S$. Ber. C 61.5, H 4.3, S 13.7.
Gef. » 61.6, » 4.3, » 13.7 (rohes Sulfit).
» » 62.0, » 4.6, » 12.5 (destill. Sulfit).

Die Analysenzahlen des destillierten Sulfits zeigen deutlich, daß eine Destillation nicht ratsam, vielmehr überflüssig ist.

Das Sulfit ist gegen Wasser, Ammoniak und zehnprozentige Alkalien außerordentlich beständig. Eine vollständige Verseifung tritt erst durch alkoholisches Kali oder bei anhaltendem Schütteln mit hochprozentiger wäßriger Kalilauge ein.

2.2'-Ditolyl-sulfit, $OS(O.C_6H_4.CH_3)_2$.

Es kommen zur Verwendung 21.6 g *o*-Kresol und 15.8 g Pyridin in 100 ccm Schwefelkohlenstoff und 11.9 g Thionylchlorid in 30 ccm Schwefelkohlenstoff. Darstellung wie beim Diphenyl-sulfit. Das destillierte Sulfit ist eine gelblich gefärbte, lichtbrechende und nur wenig nach Schwefligsäure riechende Flüssigkeit. Sdp. 192° (korr.) bei 13 mm unter geringer Zersetzung. Ausbeute 82 %. Sehr beständig gegen Wasser und Alkalien.

$C_{14}H_{14}O_3S$. Ber. C 64.1, H 5.3, S 12.2.
Gef. » 64.2, » 5.4, » 12.1 (rohes Sulfit).
» » 64.5, » 5.5, » 11.1 (destill. Sulfit).

Auch hier gilt für das rohe und das destillierte Sulfit das beim Diphenyl-sulfit Gesagte.

3.3'-Ditolyl-sulfit, $OS(O.C_6H_4.CH_3)_2$.

Darstellung und Gewichtsverhältnisse wie beim *ortho*-Derivat. Lichtbrechende und sehr schwach nach Schwefligsäure riechende Flüssigkeit. Sdp. 195—196° (korr.) bei 12 mm. Ausbeute 85 %. Sehr beständig gegen Wasser und Alkalien.

$C_{14}H_{14}O_3S$. Ber. C 64.1, H 5.3, S 12.2.
Gef. » 64.4, » 5.4, » 12.3 (destill. Sulfit).

4.4'-Ditolyl-sulfit, $OS(O.C_6H_4.CH_3)_2$.

Darstellung und Gewichtsverhältnisse wie beim *ortho*-Derivat. Schwach gelbliche lichtbrechende und wenig nach Schwefligsäure riechende Flüssigkeit. Sdp. 199° (korr.) bei 12 mm unter geringer Zersetzung. Ausbeute 70%. Sehr beständig gegen Wasser und Alkalien.

$C_{14}H_{14}O_3S$. Ber. C 64.1, H 5.3, S 12.2.
Gef. » 64.1, » 5.4, » 12.1 (rohes Sulfit).
» » 64.5, » 5.6, » 11.0 (destill. Sulfit).

Dibenzyl-sulfit, $OS(O.CH_2.C_6H_5)_2$.

Darstellung und Gewichtsverhältnisse wie beim *o*-Ditolyl-sulfit. Lichtbrechende Flüssigkeit. Sdp. 193—199° bei 15 mm unter starker Zersetzung.

$C_{14}H_{14}O_3S$. Ber. S 12.2. Gef. S 12.1 (rohes Sulfit).

Dithymyl-sulfit, $OS[O.C_6H_3(C_3H_7)(CH_3)]_2$.

Darstellung wie beim Diphenyl-sulfit aus 15 g Thymol und 7,9 g Pyridin in 100 ccm Schwefelkohlenstoff und 5.95 g Thionylchlorid in 30 ccm Schwefelkohlenstoff. Lichtbrechende, ölige Flüssigkeit, die bei 0° honigartige Beschaffenheit annimmt. Sehr beständig gegen Wasser und Alkalien.

$C_{20}H_{26}O_3S$. Ber. S 9.2. Gef. S 9.5 (rohes Sulfit).

1.1'-Dinaphthyl-sulfit, $OS(O.C_{10}H_7)_2$.

Zu einer Lössung von 14.4 g α-Naphthol und 7.9 g Pyridin in 250 ccm Äther werden 5.95 g Thionylchlorid in 30 ccm Äther allmählich innerhalb 3 Minuten zugegeben. Die vom salzsauren Pyridin abgesaugte und mit Natriumsulfat getrocknete ätherische Lösung liefert beim Eindampfen das Sulfit, das beim Umkrystallisieren aus Äther in harten, glasglänzenden und gut ausgebildeten, sechsseitigen Blättchen anschießt. Da die Temperaturerhöhung beim Abdampfen des Äthers hin und wieder die Ausbeute wesentlich beeinflußt (wohl infolge eines geringen Wassergehaltes) und auch niemals reinweiße Krystalle auf diesem Wege zu erhalten sind, empfiehlt es sich, das Abdampfen des Äthers bei Tagestemperatur und bei mäßigem Vakuum (150 mm) bis auf 30 ccm vorzunehmen. Nach Abgießen der Mutterlauge wird die Krystallmasse noch zwei Stunden unter 12—15 mm Druck behandelt. Zur Analyse wird das Sulfit aus absolutem Alkohol (warm bei 60°) umkrystallisiert (100 ccm Alkohol auf 12 g Sulfit) und hierbei in undeutlichen weißen Krystallen erhalten. Schmp. 92—93°. Ausbeute 55%.

$C_{20}H_{14}O_3S$. Ber. C 71.8, H 4.2, S 9.6.
Gef. » 72.0, » 4.4, » 9.6.

Es ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, mäßig löslich in Äther und warmem Alkohol, leicht löslich in Benzol. Auffallend ist seine große Beständigkeit gegen Wasser und Alkalien. Wäßrige Alkalien wirken erst in der Wärme allmählich ein, während alkoholisches Ammoniak sofort in α-Naphthol und schwefligsaures Ammonium spaltet. In Glasgefäßen aufbewahrt, scheint das Sulfit jedoch einer Selbstzersetzung zu unterliegen (Alkaligehalt des Glases). Ein 6 Monate altes Präparat war anscheinend ohne Änderung der Krystallform braunschwarz geworden.

2.2'-Dinaphthyl-sulfit, $OS(O.C_{10}H_7)_2$.

Darstellung und Gewichtsverhältnisse wie beim α-Derivat, Äther nur 200 ccm (statt 250 ccm). Die vom salzsauren Pyridin abgesaugte und mit Natriumsulfat getrocknete ätherische Lösung wird wegen der Empfindlichkeit des Sulfits gegen Feuchtigkeit im Vakuum unter mäßigem Druck bei Tagestemperatur bis auf 30 ccm verdampft. Nach Abgießen der Mutterlauge bleibt die Verbindung dann noch 2 Stunden im Vakuum unter 12—15 mm Druck stehen. Das nach Schwefligsäure riechende rohe Sulfit wird hierauf möglichst schnell aus dem Gefäß herausgeschabt und in absolutem Alkohol gelöst, wobei die Temperatur 60° nicht übersteigen soll. Beim Erkalten kommt das Sulfit in amorphem Zustande heraus. Das aus warmem, absolutem Alkohol (Temperatur höchstens 60°) nochmals umkrystallisierte Sulfit bildet ein makrokrystallinisches, perlmutterglänzendes, weißes Pulver, das nicht mehr nach Schwefligsäure riecht. Ausbeute 45 %, Schmp. 79°.

$C_{20}H_{14}O_3S$. Ber. C 71.8, H 4.2, S 9.6.
Gef. » 72.3, » 4.5, » 8.9.

Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in Benzol, Chloroform, Äther und warmem Alkohol. Im Gegensatz zum α-Sulfit ist es recht empfindlich gegen Wasser. Die gleiche Beobachtung machte Michaelis[1]) bei den Thionyl-naphthylaminen; das α-Derivat ist gegen Feuchtigkeit sehr beständig, das β-Derivat dagegen unbeständig. Auch dieses Sulfit hatte nach einiger Zeit in verschlossenem Glas unter Abgabe von Schwefligsäure sich schwarz gefärbt. Ein anderes, nur einmal umkrystallisiertes Präparat hat sich jedoch nicht verändert. Die bei dem α- und β-Sulfit beobachtete totale Zersetzung scheint demnach doch durch einen starken Alkaligehalt des Präparatenglases bedingt zu sein.

---

[1]) A. **274**, 253, 255 [1893].

[4.4'-Dichlor-diphenyl]-sulfit, $OS(O.C_6H_4.Cl)_2$.

Aus 25.7 g 4-Chlor-phenol und 15.8 g Pyridin in 150 ccm Benzol und 11.9 g Thionylchlorid in 30 ccm Benzol. Die vom salzsauren Pyridin abgesaugte und mit Natriumsulfat getrocknete Lösung wird im Vakuum vom Benzol befreit und dann noch 2 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum unter 12—15 mm Druck behandelt. Gelbliche, lichtbrechende Flüssigkeit, die bei 213—214° unter 12 mm Druck unter geringer Zersetzung siedet und nach einigen Tagen krystallinisch erstarrt. Wasser spaltet sofort 4-Chlorphenol ab.

$C_{12}H_8O_3Cl_2S$. Ber. Cl 23.4, S 10.6.
Gef. » 24.0, » 9.2.

Wie aus den Analysenzahlen hervorgeht, handelt es sich hier schon um ein recht labiles Sulfit.

[2.4.6.2'.4'.6'-Hexachlor-diphenyl]-sulfit, $OS(O.C_6H_2Cl_3)_2$.

Es kommen zur Verwendung 20 g 2.4.6-Trichlor-phenol und 7.9 g Pyridin in 150 ccm Benzol und 6 g Thionylchlorid in 30 ccm Benzol. Nach dem Absaugen des salzsauren Pyridins und Trocknen des Benzols mittels Natriumsulfats wird das Benzol im Vakuum abgesaugt und die ölige Flüssigkeit 2 Stunden lang im Vakuum unter 12—15 mm Druck von Pyridin und Feuchtigkeitspuren befreit. Es verbleibt ein lichtbrechendes Öl, welches bald krystallinisch erstarrt. Undeutliche Krystalle, Schmp. 87—88° (aus Benzol). Leicht löslich in Alkokol und warmem Benzol, mäßig löslich in kaltem Benzol, unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Ligroin. Sehr empfindlich gegen Wasser. Der Schmelzpunkt erniedrigt sich infolge der Unbeständigkeit der Verbindung nach einigen Stunden auf 82° und beim Verweilen im Exsiccator auf 72°, und nähert sich so dem Schmelzpunkt des 2.4.6-Trichlor-phenols (Schmp. 69°). Das Sulfit muß daher sofort analysiert werden. Ein Produkt vom Schmp. 72° enthielt nur noch 0.3 % Schwefel.

$C_{12}H_4O_3Cl_6S$. Ber. S 7.3. Gef. S 6.7.

[2.4.6.2'.4'.6'-Hexabrom-diphenyl]-sulfit, $OS(O.C_6H_2Br_3)_2$.

Darstellung wie beim Hexachlorderivat aus 16.55 g 2.4.6-Tribrom-phenol und 3.95 g Pyridin in 120 ccm Benzol und 3 g Thionylchlorid in 20 ccm Benzol. Lichtbrechendes Öl, das bald krystallinisch erstarrt. Man digeriert die fein gepulverte Krystallmasse mit kaltem, absolutem Alkohol, saugt kurz ab und wiederholt diese Operation noch zweimal. Aus einer warmen Mischung von wenig Schwefelkohlenstoff und viel Ligroin kommt das Sulfit in feinen, sei-

digen Nädelchen heraus. Schmp. 130° unter Zersetzung. Unlöslich in Alkohol, Äther und Ligroin, leichtlöslich in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform. Das Sulfit ist im Gegensatz zum Hexachlorderivat noch sehr beständig, wird jedoch durch warmen Alkohol schon zersetzt.

Auch dieses Sulfit erleidet im Laufe der Zeit vollständige Zersetzung. Ein im September 1913 dargestelltes Präparat zeigte im August 1916 einen um 60° ermäßigten Schmelzpunkt.

$C_{12}H_4O_3Br_6S$. Ber. S 4.5. Gef. S 4.6.

Weitere Versuche: Die Einwirkung des Thionylchlorids in Gegenwart von Pyridin wurde noch weiter ausgedehnt auf 4-Nitrophenol, Resorcin, Hydrochinon, Salicylsäure, Salicylsäurephenylester und andere hydroxylhaltige Verbindungen. Das Sulfit aus 4-Nitrophenol ist infolge seines stark negativen Charakters außerordentlich unbeständig (Schmp. 86—87°, Rohprodukt aus Benzol). Die Sulfite aus Resorcin, Hydrochinon, Salicylsäure und Salicylsäurephenylester sind zähflüssige, oft wachsartige Substanzen, die zu weiterer Untersuchung nicht einladen.

Karlsruhe i. B., Privatlaboratorium, den 23. September 1916.

---

246. M. Busch und Herm. Kunder: Autoxydation von Benzal-phenylhydrazon in Alkohol.

[Aus dem Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Erlangen.]

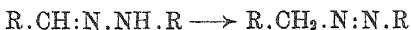
(Eingegangen am 22. September 1916.)

In der früheren Abhandlung über Hydrazon-peroxyde[1]) wurde bereits darauf hingewiesen, daß die primären Produkte der Autoxydation der Hydrazone nur aus indifferenten Lösungsmitteln, insbesondere Kohlenwasserstoffen, isolierbar sind, daß dagegen in Alkohol andere Verbindungen entstehen. Die freiwillige Oxydation von Benzal-phenylhydrazon in Alkohol haben Stobbe und Nowak[2]) unlängst gelegentlich ihrer lichtchemischen Studien näher verfolgt und gefunden, daß die aus der roten Reaktionsflüssigkeit in geringer Menge auskrystallisierende Substanz identisch ist mit dem bekannten Dibenzal-diphenyl-hydrotetrazon, während beim Eindunsten der Lösung ein braunes Harz hinterblieb, aus dem sich neben Spuren des eben genannten Tetrazons nur Benzaldehyd und Benzoesäure isolieren ließen. Baly und Tuck[3]) hatten dem-

---

[1]) Busch und Dietz, B. 47, 3277 [1914]. [2]) B. 46, 2887 [1913].
[3]) Soc. 89, 988 [1906].

gegenüber die Farbveränderung der alkoholischen Hydrazonlösung einer Photo-Umlagerung der farblosen Hydrazone in die farbigen Azoverbindungen

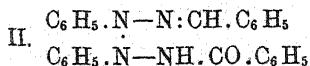
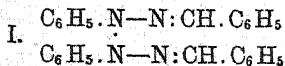
$$R.CH:N.NH.R \longrightarrow R.CH_2.N:N.R$$

zugeschrieben.

Wir haben das Studium der Autoxydation des Benzal-phenylhydrazons in Alkohol wieder aufgenommen, nachdem wir gelegentlich der oben angeführten Untersuchung Beobachtungen gemacht hatten, die uns zeigten, daß die Mitteilung von Stobbe und Nowak nur ein Teilbild von dem Verlauf des Oxydationsprozesses gibt. Die s. Zt. schon angekündigte Untersuchung hat mehr Zeit und Mühe erfordert, als vorausgesehen wurde, da sich bald herausstellte, daß die Autoxydation des Hydrazons einen ganzen Komplex von Prozessen auslöst, die sich neben- und nacheinander vollziehen und zu einer Reihe z. T. neuer Reaktionsprodukte führen.

Da Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur nur geringe Mengen Hydrazon zu lösen vermag und andererseits der Autoxydationsprozeß an der Luft geraume Zeit bis zur Vollendung beansprucht, so sind wir bald dazu übergegangen, das Hydrazon in alkoholischer Suspension mit gasförmigem Sauerstoff zu behandeln; mit dem Fortschreiten der Oxydation geht das Hydrazon in Lösung, wodurch man zugleich einen Anhaltspunkt für den Verlauf und das Ende des Prozesses bekommt. Außer einem dickflüssigen, dunklen Rückstand haben wir nicht weniger als 8 verschiedene Verbindungen in der Reaktionsflüssigkeit vorgefunden, deren Untersuchung Aufschluß über den Verlauf des Oxydationsprozesses gebracht hat und zugleich ein anschauliches Bild von der Reaktionsfähigkeit der Kohlenstoff-Stickstoff-Kette des Hydrazons entwirft. Die einzelnen Verbindungen seien in genetischer Folge behandelt.

1. Nach Beendigung der Oxydation erscheint die rotgelbe alkoholische Flüssigkeit gewöhnlich durch flimmernde, gelbe Nädelchen getrübt, die sich als das durch seine Schwerlöslichkeit ausgezeichnete Dibenzal-diphenyl-hydrotetrazon (I.) erwiesen, ein längst bekanntes Oxydationsprodukt des Benzal-phenylhydrazons, das auch, wie bereits bemerkt, Stobbe und Nowak bekommen haben. Die Ausbeute an diesem Tetrazon überstieg 2—3 ‰ des Ausgangsmaterials nicht.

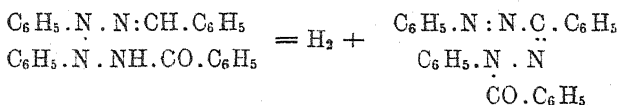
2. Es folgt in größerer Menge ein naher Verwandter obigen Tetrazons, das Benzal-benzoyl-diphenyl-hydrotetrazon (II.),

$$\text{I.}\quad \begin{matrix} C_6H_5.N-N:CH.C_6H_5 \\ \vdots \\ C_6H_5.N-N:CH.C_6H_5 \end{matrix} \qquad \text{II.}\quad \begin{matrix} C_6H_5.N-N:CH.C_6H_5 \\ \vdots \\ C_6H_5.N-NH.CO.C_6H_5 \end{matrix}$$

das in Aussehen wie Schwerlöslichkeit dem ersteren ähnelt, aber

keineswegs aus diesem entsteht. Die angegebene Konstitution ist dadurch sichergestellt, daß die Verbindung bei vorsichtiger Reduktion glatt in ihre beiden Hälften, Benzal-phenylhydrazon und Benzoyl-phenylhydrazin, zerfällt; andererseits steigt die Ausbeute an diesem Produkt erheblich, wenn die Oxydation des Hydrazons bei Gegenwart von *b*-Benzoyl-phenylhydrazin erfolgt. Seine Bildung dürfte darauf zurückzuführen sein, daß bei der Oxydation des Benzal-phenylhydrazons zunächst dessen Peroxyd entsteht, das sich in Benzoyl-phenylhydrazin und weiter in Benzol-azo-benzoyl umwandelt[1]), worauf letzteres sich an unverändertes Hydrazon anlagert:

$$\begin{matrix} C_6H_5.NH.N:CH.C_6H_5 + \\ C_6H_5.N:N.CO.C_6H_5 \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_5.\dot{N}.N:CH.C_6H_5 \\ C_6H_5.N.NH.CO.C_6H_5 \end{matrix}$$

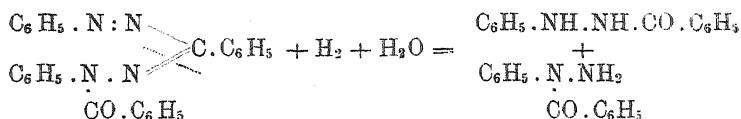
Tatsächlich läßt sich eine dementsprechende Synthese der fraglichen Verbindung auch verwirklichen; Hydrazon und Azoverbindung vereinigen sich so leicht mit einander, daß dieser Weg sich sogar als der beste zur Darstellung des Tetrazons erwiesen hat, nach einigen Versuchen zu urteilen, auch allgemein gangbar erscheint. Im Gegensatz zum Dibenzal-diphenyl-hydrotetrazon ist das neue Tetrazon auffallend labiler Natur; es wandelt sich außerordentlich leicht — schon bei gelindem Erwärmen in Benzol — in einen prächtig krystallisierenden, dunkelroten Körper um, in dem wir ein Derivat des Formazylbenzols erkannten. Der Prozeß vollzieht sich unter Abgabe von 2 Atomen Wasserstoff und einer weitgehenden Neuorientierung der Stickstoff-Kohlenstoff-Kette folgendermaßen:

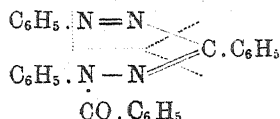
$$\begin{matrix} C_6H_5.\dot{N}.N:CH.C_6H_5 \\ C_6H_5.N.NH.CO.C_6H_5 \end{matrix} = H_2 + \begin{matrix} C_6H_5.N:N.\ddot{C}.C_6H_5 \\ C_6H_5.\dot{N}.N \\ CO.C_6H_5 \end{matrix}$$

Die beiden Wasserstoffatome werden von einem Teil des Materials aufgenommen, wie daran zu erkennen ist, daß der Vorgang nicht quantitativ verläuft und stets ölige Nebenprodukte entstehen. In Gegenwart von Pyridin setzt der Umwandlungsprozeß schon bei gewöhnlicher Temperatur ein, doch erscheint es fraglich, ob Pyridin hierbei als Wasserstoff-Aufnehmer funktioniert, nachdem Ammoniak ähnlich wirkt. Maßgebend für die Auffassung der Verbindung als Formazylderivat der gedachten Art war abgesehen von der Farbe a) das Ergebnis der Reduktion mit Zink- und Schwefelsäure, bei der das Molekül analog dem der Formazylverbindungen in 2 Hälften zerlegt

---

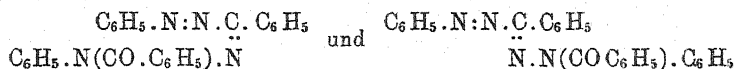
[1]) Vergl. Busch und Dietz, B. 47, 3280 [1914].

wird, hier unter Bildung von *a*- und *b*-Benzoyl-phenylhydrazin im Sinne der Gleichung:

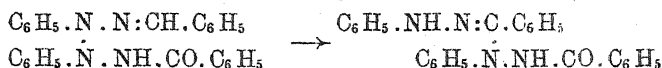
$$\begin{matrix} C_6H_5.N:N \\ C_6H_5.N.N \\ \quad CO.C_6H_5 \end{matrix} \!\!>\! C.C_6H_5 + H_2 + H_2O = \begin{matrix} C_6H_5.NH.NH.CO.C_6H_5 \\ + \\ C_6H_5.N.NH_2 \\ CO.C_6H_5 \end{matrix}$$

b) Das Verhalten gegen Salzsäure, durch welche die alkoholische Lösung der Substanz in kurzer Frist entfärbt wird; es entweicht Stickstoff, und Geruch nach Benzoesäure-äthylester tritt auf, während auf Zusatz von Äther salzsaures *a*-Benzoyl-phenylhydrazin niederfällt; die Säure veranlaßt also eine Aufspaltung in folgendem Sinne:

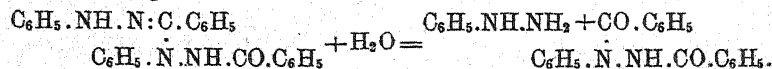
$$\begin{matrix} C_6H_5.N=N \\ C_6H_5.N-N \\ \quad CO.C_6H_5 \end{matrix} \!\!>\! C.C_6H_5$$

c) Gleich dem Formazylbenzol löst sich die fragliche Substanz in konzentrierter Schwefelsäure mit blauer Farbe.

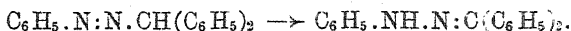
Benzoyl-formazylbenzol existiert in zwei verschiedenen Modifikationen, in denen möglicherweise die beiden stereoisomeren Formen:

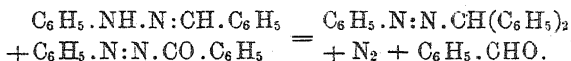
$$\begin{matrix} C_6H_5.N:N.C.C_6H_5 \\ C_6H_5.N(CO.C_6H_5).N \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} C_6H_5.N:N.C.C_6H_5 \\ N.N(COC_6H_5).C_6H_5 \end{matrix}$$

vorliegen.

3. Das Benzal-benzoyl-diphenyl-hydrotetrazon erfährt eine weitere Umlagerung, die durch die Gleichung

$$\begin{matrix} C_6H_5.N.N:CH.C_6H_5 \\ C_6H_5.N.NH.CO.C_6H_5 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_6H_5.NH.N:C.C_6H_5 \\ C_6H_5.N.NH.CO.C_6H_5 \end{matrix}$$

wiedergegeben wird; sie vollzieht sich bei längerem Verweilen des Tetrazons in essigsaurer, alkoholischer Lösung; deshalb findet man die den Dehydro-alkylidenhydrazonen analog gebaute Verbindung, die als Hydrazon-hydrazid bezw. als Derivat eines Hydro-formazylbenzols erscheint, immer und zwar meist in größerer Menge im Filtrat von Benzal-benzoyl-diphenyl-hydrotetrazon vor. Die in farblosen Prismen krystallisierende Verbindung liefert mit salpetriger Säure ein Nitrosamin; Aufschluß über ihren Aufbau gab uns das Verhalten gegen verdünnte Schwefelsäure, welche eine Spaltung in Phenylhydrazin und Dibenzoyl-phenylhydrazin, also Hydrolyse im Sinne folgender Gleichung herbeiführt:

$$\begin{matrix} C_6H_5.NH.N:C.C_6H_5 \\ C_6H_5.N.NH.CO.C_6H_5 \end{matrix} + H_2O = \begin{matrix} C_6H_5.NH.NH_2 + CO.C_6H_5 \\ C_6H_5.N.NH.CO.C_6H_5. \end{matrix}$$

4. Als viertes Reaktionsprodukt konnten wir den braunroten, öligen Rückständen einen in intensiv citronengelben Nadeln krystallisierenden Körper entziehen, der sich als das bisher noch nicht bekannte Benzolazo-diphenyl-methan entpuppte. In Gegenwart von Salzsäure lagert sich diese Azoverbindung außerordentlich leicht — schon bei gewöhnlicher Temperatur — und quantitativ in Benzophenon-phenylhydrazon um:

$$C_6H_5.N:N.CH(C_6H_5)_2 \longrightarrow C_6H_5.NH.N:C(C_6H_5)_2.$$

Wir haben also hier den gleichen Vorgang, wie er von Emil Fischer[1]) zuerst bei der Umwandlung von Benzolazo-äthan in Äthyliden-phenylhydrazon konstatiert worden ist. Was die Bildung des Azokörpers in unserm Falle anbetrifft, so sind wir mangels experimenteller Belege vorerst auf Vermutungen angewiesen. Es wäre nicht undenkbar, daß Benzal-phenylhydrazon und Benzolazo-benzoyl die Komponenten stellten und neben der oben erörterten eine Reaktion etwa folgender Art einträte:

$$\begin{matrix} C_6H_5.NH.N:CH.C_6H_5 \\ +C_6H_5.N:N.CO.C_6H_5 \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_5.N:N.CH(C_6H_5)_2 \\ +N_2+C_6H_5.CHO. \end{matrix}$$

5. Das nach der Isolierung des Benzolazo-diphenyl-methans bleibende dickflüssige Öl enthält Benzaldehyd und Benzoesäure, auch größere oder geringere Mengen von *b*-Benzoyl-phenylhydrazin. Außerdem findet sich in ihm etwas Benzophenon-phenylhydrazon vor, das zweifellos durch partielle Umlagerung des Benzolazo-diphenyl-methans entstanden ist. Die als letzter Rückstand verbleibende dunkle, harzige Masse beträgt immer noch reichlich 50 % vom Gewicht des angewandten Benzal-phenylhydrazons.

Experimentelles.

Benzal-phenylhydrazon (40 g), das pulverisiert bezw. in möglichst fein krystallinischer Form bereitet ist, wird in Alkohol (600 ccm) unter Zusatz von Eisessig (5 ccm) auf der Schüttelmaschine mit Sauerstoff unter geringem Überdruck behandelt, bis kein Gas mehr aufgenommen wird und das Hydrazon vollkommen in Lösung gegangen ist, wozu ca. 24 Stunden erforderlich sind. Gewöhnlich hat sich nun in der rotgelben Flüssigkeit eine geringe Menge Dibenzal-diphenyl-hydrotetrazon in flimmernden Nädelchen abgeschieden; diese werden entfernt und das Filtrat in eine geräumige Krystallisierschale gegossen, um sowohl die Oxydation zu Ende zu führen, als auch einen Teil des Alkohols verdunsten zu lassen. Nach Verlauf von 2—3 Tagen beginnen gelbe Nädelchen (Produkt A) auszukrystalli-

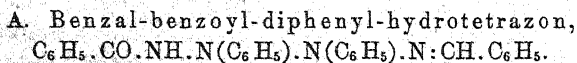
[1]) B. 29, 293 [1896].

sieren, deren Menge nach weiteren 24 Stunden nicht mehr zunimmt. Ausbeute ca. 1 g. Sollte die Abscheidung von A am 3. Tage noch nicht begonnen haben, so beschleunigt man die Verdunstung des Alkohols durch Abblasen oder Durchsaugen eines Luftstromes. Nachdem das Filtrat von A, das mittlerweile eine schön rote Farbe angenommen hat, in die Schale zurückgegossen ist, krystallisieren im Verlauf von weiteren 3—4 Tagen glänzende, derbe Prismen (B) aus (2.5—3 g). Bei weiterem Verdunsten liefert die Mutterlauge nunmehr ein braunrotes, dickflüssiges Öl, das nach Benzaldehyd riecht und, nachdem die überstehende Flüssigkeit abgegossen, langsam teilweise erstarrt. Nach etwa 8 Tagen saugt man das anhaftende Öl ab, wäscht mit wenig verdünntem Alkohol und erhält so Produkt C als gelbes Krystallpulver (ca. 1 g). Der mit dem Waschalkohol vereinigte Rückstand enthält nun erhebliche Mengen von Benzoesäure, die durch Behandeln mit Sodalösung entfernt werden; dabei bleibt eine dunkelbraune, schmierige Masse zurück, die wiederum langsam fest wird. Durch Digerieren mit kaltem Alkohol kann die dunkle Schmiere entfernt und so Körper D in geringer Menge isoliert werden.

Um die Ausbeute an den verschiedenen Oxydationsprodukten zu erhöhen, sind die Versuchsbedingungen variiert worden, auch hinsichtlich der Verwendung von Säuren verschiedenen Dissoziationsgrades, wobei sich die oben angegebenen als die günstigsten erwiesen haben; jedoch ist zu bemerken, daß auch die Temperatur eine wesentliche Rolle spielt und z. B. Produkt A nicht oder nur in geringer Menge ausfällt, wenn die Zimmertemperatur bei der Behandlung der Hydrazonlösung mit Sauerstoff sich über 18° bewegt; in letzterem Falle wird neben dickflüssigem, dunklem Öl im wesentlichen nur Produkt B gewonnen.

Arbeitet man in weinsaurer, alkoholischer Suspension, so erhält man außer Produkt B (aus 10 g Hydrazon 1.8 g) vorzugsweise *b*-Benzoyl-phenylhydrazin, die nebeneinander auskrystallisieren. Beide lassen sich mittels Benzols trennen, das die Benzoylverbindung schwer, Produkt B dagegen sehr leicht löst.

Bei Abwesenheit von Säure geht die Autoxydation des Benzalphenylhydrazons etwas langsamer vor sich, verläuft aber zunächst in der gleichen Weise, d. h. es scheidet sich zuerst A aus, von B entsteht sehr wenig — und als Rückstand verbleibt wieder ein dunkles Öl.

A. Benzal-benzoyl-diphenyl-hydrotetrazon, $C_6H_5.CO.NH.N(C_6H_5).N(C_6H_5).N:CH.C_6H_5$.

Das oben als Produkt A bezeichnete Hydrotetrazon erwies sich nach Waschen mit wenig Alkohol als vollkommen rein; es bildet gelbe

Nädelchen, die bei 105—106° zu einem braunroten Öl schmelzen und sich in konzentrierter Schwefelsäure mit schön violettblauer Farbe lösen. In organischen Solvenzien erfährt die Substanz außerordentlich leicht Umwandlung in die unten beschriebene Formazylverbindung und kann nur bei Vermeidung höherer Temperatur mit einigen Lösungen unverändert zurückgewonnen werden. Von Alkohol wird sie schwer aufgenommen, erheblich leichter von Aceton und leicht von Benzol und Chloroform. Aus Alkohol, dem man etwa 10 % Eisessig zugefügt, besser noch aus der Lösung in Aceton, kann man durch Verdünnen mit Wasser das Tetrazon wieder in den gelben Nädelchen zur Abscheidung bringen, doch erscheint das so umkrystallisierte Produkt leicht etwas rötlich und der Schmelzpunkt immer um einige Grade herabgedrückt.

0.1117 g Sbst.: 0.316 g CO_2, 0.0575 g H_2O. — 0.1156 g Sbst.: 13.6 ccm N (8.5°, 720 mm).

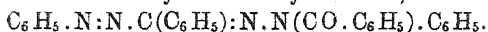
$C_{26}H_{22}ON_4$. Ber. C 76.85, H 5.42, N 13.79.
Gef. » 77.16, » 5.76, » 13.49.

Eine erheblich bessere Ausbeute an obigem Hydrotetrazon wird erhalten, wenn man die Autoxydation des Benzal-phenylhydrazons in einer kalt gesättigten alkoholischen Lösung von *b*-Benzoyl-phenylhydrazin sich vollziehen läßt. Man erreicht dabei eine so hohe Konzentration der Lösung, daß das Tetrazon schon zur Abscheidung kommt, ehe das Ausgangsmaterial noch ganz in Lösung gegangen ist; doch läßt sich der Punkt, bei dem es verschwunden, unschwer erkennen, da die feinen, gelben Nädelchen des Tetrazons von den helleren, derberen des Hydrazons mit der Lupe wohl zu unterscheiden sind. Nach diesem Verfahren konnten bei einem Versuch aus 40 g Hydrazon in 600 ccm Alkohol, in dem 3 ccm Eisessig und 12 g Benzoyl-phenylhydrazin gelöst waren, nach 30-stündigem Behandeln mit Sauerstoff 6 g Hydrotetrazon gewonnen werden; ferner enthielt die Lösung auch Produkt B in größerer Menge neben unverändertem Benzoyl-phenylhydrazin, während C nicht vorgefunden wurde. — Bei der Gewinnung des Tetrazons ist im besonderen immer zu berücksichtigen, daß es in essigsaurer, alkoholischer Suspension allmählich gelöst wird und dabei in Produkt B übergeht, wie wir durch einen besonderen Versuch feststellen konnten, bei dem diese Umwandlung innerhalb 8 Tagen eine vollkommene war; es soll deshalb das abgeschiedene Tetrazon bald abgesaugt werden, event. ist die Abscheidung durch Abblasen des Alkohols zu beschleunigen.

Schneller und glatter gelangt man zum Benzal-benzoyl-diphenyl-hydrotetrazon durch direkten Aufbau aus Benzal-phenylhydrazon und Benzol-azo-benzoyl. Zu dem Zweck

nimmt man die nach E. Fischer[1]) dargestellte Azoverbindung in wenig Äther, sowie die gleiche Gewichtsmenge Hydrazon in Aceton unter Zusatz einiger Tropfen Eisessig auf, vereinigt die beiden Lösungen mit einander und läßt über Nacht in offenem Kolben stehen; dabei scheidet sich gewöhnlich schon ein Teil des gebildeten Tetrazons ab. Man fügt nun das gleiche Volumen verdünnten Alkohols (ca. 70-prozentigen) hinzu; beim Verdunsten von Äther und Aceton krystallisiert dann das Tetrazon vollkommen rein in den bekannten gelben Nädelchen aus und zwar in einer Menge von ca. 70% des angewandten Hydrazons. In den letzten Mutterlaugen findet sich vorzugsweise *b*-Benzoyl-phenylhydrazin, das durch Reduktion seiner Azoverbindung entstanden zu denken ist, und zwar dürfte diese Reduktion auf partiellen Zerfall des Hydrazons, d. h. auf die Gegenwart von Phenylhydrazin zurückzuführen sein.

Reduktion des Benzal-benzoyl-diphenyl-hydrotetrazons: Das Tetrazon wurde in Eisessig suspendiert und Zinkstaub in kleinen Portionen eingetragen, wobei die Substanz bald aufgenommen wird. Sobald die Lösung sich vollkommen entfärbt hat, was in kürzester Frist der Fall ist, wird das überschüssige Zink entfernt und die Flüssigkeit bis zur Trübung mit Wasser versetzt, worauf zunächst Benzal-phenylhydrazon zur Krystallisation kommt. Sobald dessen Menge sich auf Zusatz von Wasser nicht weiter vermehrt, saugt man ab und neutralisiert das Filtrat nahezu mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit. Das nunmehr sich abscheidende Produkt besteht vorwiegend aus *b*-Benzoyl-phenylhydrazin, dem aber immer noch Hydrazon beigemengt ist; zur Entfernung des letzteren suspendiert man die Substanz in Alkohol und fügt einige Tropfen konzentrierter Kalilauge hinzu, worauf die Benzoylverbindung glatt gelöst wird und aus dieser Lösung durch verdünnte Schwefelsäure wieder gefällt werden kann. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Benzol zeigte das Präparat den Schmp. 168°, war also vollkommen rein.

Benzoyl-formazylbenzol,
$C_6H_5.N:N.C(C_6H_5):N.N(CO.C_6H_5).C_6H_5$.

Löst man Benzal-benzoyl-diphenyl-hydrotetrazon in siedendem Alkohol, so färbt sich die Lösung bald rot, namentlich bei Gegenwart von einigen Tropfen Ammoniak oder Lauge. Wie eingangs dargelegt, beruht der Vorgang auf einer Umwandlung in die oben bezeichnete Formazylverbindung; besonders augenfällig tritt er in Benzol in Erscheinung. Übergießt man die Substanz mit der

[1]) A. **190**, 126.

3—4-fachen Menge Benzol und erwärmt, so erfolgt bald Lösung; bei weiterem Erwärmen kocht die Flüssigkeit plötzlich lebhaft auf, und es hinterbleibt eine schön dunkelrote Lösung, aus der durch Zusatz von Petroläther die Formazylverbindung zum Auskrystallisieren gebracht wird. Durchtränkt man ferner das Tetrazon mit Pyridin, so setzt der Prozeß in wenigen Augenblicken unter deutlicher Erwärmung der Masse ein.

Für die Darstellung der Formazylverbindung verfährt man zweckmäßig derart, daß man das Tetrazon (1 g) mit etwa der gleichen Gewichtsmenge konzentrierter Ammoniakflüssigkeit in Alkohol (20 ccm) bis zur beginnenden Rotfärbung (bei 50—60°) erwärmt und die Flüssigkeit nun sich selbst überläßt; dabei erfolgt bald vollkommene Lösung, und nach einiger Zeit beginnt die Formazylverbindung auszukrystallisieren. Ausbeute: 80% vom angewandten Tetrazon.

Man gewinnt das Benzoyl-formazylbenzol so in schönen, lebhaft glänzenden, schwarzroten Prismen, die bräunlichrot durchscheinen und bei 139° schmelzen. Die Substanz ist schwer löslich in Alkohol, leichter in Aceton und Äther, leicht löslich in Benzol und Chloroform; konzentrierte Schwefelsäure löst mit schwach grünstichigem Blau; ein ähnliches Verhalten zeigt bekanntlich auch die Stammsubstanz, das Formazylbenzol.

0.1307 g Sbst.: 0.3715 g CO_2, 0.0608 g H_2O. — 0.1455 g Sbst.: 17.1 ccm N (10°, 728 mm).

$C_{26}H_{20}ON_4$. Ber. C 77.23, H 4.95, N 13.86.
Gef. » 77.52, » 5.21, » 13.58.

Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode in Benzol:
0.2323 g Sbst. in 8.99 g Benzol: Siedepunkts-Erhöhung 0.155°.
Ber. M 404. Gef. M 440.

Bei der Umwandlung des Hydrotetrazons in Benzoyl-formazylbenzol erhält man neben den schwarzroten zuweilen auch schön orangerote Prismen, die die gleiche Löslichkeit besitzen und deshalb von ersteren nur mechanisch zu trennen waren, was aber bei der derben Krystallform beider Körper unschwer auszuführen ist. Die hellen Krystalle schmelzen um einige Grade höher wie die dunklen, d. h. bei 146—147° unter Blasenwerfen und zeigen im übrigen die gleiche Zusammensetzung und das gleiche Verhalten; in siedendem Alkohol findet eine partielle Umwandlung in die dunkle Form statt. Wir haben die Isomerie-Erscheinung vorerst nicht weiter verfolgen können, da die orangerote Modifikation nur unter bestimmten, noch nicht festgelegten Bedingungen erhalten wird. Die Stickstoffbestimmung ergab die erwarteten Zahlen.

0.1618 g Sbst.: 19.1 ccm N (13.5°, 730 mm).

$C_{26}H_{20}ON_4$. Ber. N 13.86. Gef. N 13.53.

Reduktion: Die alkoholische Lösung des Benzoyl-formazylbenzols wird durch reduzierende Agenzien leicht entfärbt, z. B. durch aktiviertes Aluminium, Schwefelammonium oder durch Zinkstaub und Essigsäure bei niedriger Temperatur; hierbei scheint die entsprechende Hydrazoverbindung zu entstehen, denn das Reduktionsprodukt färbt sich an der Luft bald wieder rot. Arbeitet man dagegen mit Zinkstaub und Schwefelsäure in der Wärme, so fällt aus der sauren alkoholischen Lösung auf Zusatz von Wasser zunächst *b*-Benzoyl-phenylhydrazin aus, das durch Schmelzpunkt, Krystallform und Bülowsche Reaktion unzweifelhaft als solches zu erkennen war. Das Filtrat lieferte nach dem Abdunsten des Alkohols auf Zusatz von Natronlauge ein halbfestes Produkt, aus dessen ätherischer Lösung nach dem Trocknen mit Ätzkali durch alkoholische Salzsäure ein zunächst bläulich gefärbtes Chlorhydrat gefällt würde. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol-Äther gab sich dies Produkt als das salzsaure Salz des *a*-Benzoyl-phenylhydrazins zu erkennen, lieferte auch beim Benzoylieren nach Schotten-Baumann Dibenzoyl-phenylhydrazin.

Einwirkung von Salzsäure: Fügt man zur alkoholischen Suspension des Benzoyl-formazylbenzols etwa das gleiche Volumen an alkoholischer Salzsäure, so setzt sofort Stickstoff-Entwicklung ein, die bei höherer Temperatur stürmisch wird; nach kurzem Erwärmen erscheint die Lösung fast farblos, und nun kann man durch Äther ein Salz in weißen Nädelchen fällen, während die Lösung stark nach Benzoesäure-äthylester riecht. Das Salz zeigte nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol-Äther den Schmp. 205° und erwies sich als das Chlorhydrat des *a*-Benzoyl-phenylhydrazins.

0.1578 g Sbst.: 16 ccm N (16°, 738 mm).

$C_{13}H_{12}ON_2.HCl$. Ber. N 11.27. Gef. N 11.45.

Die Identität wurde außerdem durch Isolierung der betreffenden Base (Schmp. 66—67°) sowie der Darstellung des Acetylderivats, $C_6H_5.N(CO C_6H_5).NH.CO CH_3$ (Schmp. 151°) und der Benzoylverbindung $C_6H_5.N(CO.C_6H_5).NH.CO.C_6H_5$ (Schmp. 177—178°) sichergestellt.

Der Versuch, das Benzoyl-formazylbenzol durch Benzoylierung des Formazylbenzols zu bekommen, führte nicht zum Ziel, da die Formazylverbindung der Acylierung scheinbar nicht zugänglich ist; auch erschien es aussichtslos, etwa eine direkte Synthese aus Benzal-benzoyl-phenylhydrazin, $C_6H_5.CH:N.N(C_6H_5).CO.C_6H_5$, und Phenyldiazoniumchlorid zu bewerkstelligen, nachdem von Pechmann[1])

[1]) B. 27, 1679 [1894].

bereits festgestellt hat, daß Diarylhydrazone, $C_6H_5.CH:N.NR_2$, mit Diazoniumsalzen nicht zu Formazylverbindungen zusammentreten.

B. Benzoylphenylhydrazino-benzalphenylhydrazon, $C_6H_5.NH.N:C(C_6H_5).N(C_6H_5).NH.CO.C_6H_5$.

Wie eingangs dargelegt wurde und experimentell bestätigt werden konnte (vergl. S. 2351), entsteht Produkt B durch Umlagerung aus Benzal-benzoyl-diphenyl-hydrotetrazon. Die Verbindung besitzt die Neigung, mit verschiedenen Solvenzien zu krystallisieren; so scheiden sich aus Benzol weiße Nädelchen ab, die bereits bei 65° unter Abgabe von Benzol vorübergehend zusammenschmelzen, während die bald wieder erstarrende Masse nun bei 176° sich verflüssigt. Aus Alkohol erhält man bei langsamem Auskrystallisieren schwach gelbliche, derbe Blätter, die über 110° ihren Alkohol unter Aufschäumen abgeben; das resultierende, gelbliche Öl erstarrt bald wieder und schmilzt nun ebenfalls gegen 176° unter Blasenwerfen. Bei längerem Liegen an der Luft färben sich die alkoholhaltigen Krystalle unter Verwittern hellgelb. Läßt man dagegen das Produkt aus siedendem Alkohol durch Zusatz von Wasser zur Abscheidung kommen, so schießen fast farblose, glänzende Nadeln oder Säulen an, die alkoholfrei sind und direkt bei 177° unter schwachem Blasenwerfen schmelzen. Löslich in siedendem Alkohol, leicht löslich in Äther, Benzol und Chloroform, ziemlich schwer in Petroläther. Die Verbindung besitzt, ihrer Konstitution entsprechend, d. h. als Abkömmling des *b*-Benzoyl-phenylhydrazins, schwach saure Natur — sie wird von alkoholischem Kali in der Kälte leicht aufgenommen — und zeigt die Bülowsche Reaktion.

Das aus Alkohol gewonnene Präparat enthält 1 Mol. Alkohol.

0.1999 g Sbst. verloren bei 110° im Trockenschrank 0.0206 g.

$C_{26}H_{22}ON_4, C_2H_6O$. Ber. C_2H_6O 10.18. Gef. C_2H_6O 10.31.

Analyse der alkoholfreien Substanz:

0.1689 g Sbst.: 0.4783 g CO_2, 0.0855 g H_2O. — 0.1449 g Sbst.: 17 ccm N (6.5°, 724 mm).

$C_{26}H_{22}ON_4$. Ber. C 76.85, H 5.42, N 13.79.
Gef. » 77.23, » 5.66, » 13.62.

Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefriermethode in Benzol:

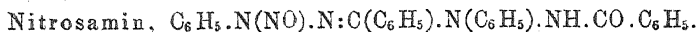
I. 0.2208 g Sbst. in 16.25 g Benzol: 0.170° Depr.
II. 0.3371 » » » 16.25 » » 0.257° »

Ber. M 406. Gef. M I. 400, II. 404.

Hydrolytische Spaltung: Wird die alkoholische Lösung des Phenylhydrazons unter Zusatz von verdünnter Schwefelsäure $^3/_4$ Stunden zum Sieden erhitzt, wobei man gegen Schluß der Operation den Alkohol zum Teil abdestillieren läßt, so bekommt man aus der ab-

gekühlten Lösung auf Zusatz von reichlich Wasser einen krystallinischen Niederschlag, der sich nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol als reines *a.b*-Dibenzoyl-phenylhydrazin erwies, während aus der mit Alkali übersättigten Reaktionsflüssigkeit durch Wasserdampf Phenylhydrazin abgetrieben wurde.

Bei der Einwirkung von salpetriger Säure entsteht das

Nitrosamin, $C_6H_5.N(NO).N:C(C_6H_5).N(C_6H_5).NH.CO.C_6H_5$.

Körper B wurde in Eisessig gelöst und unter Kühlung überschüssiges Nitrit in wäßriger Lösung eingetragen; auf vorsichtigen Zusatz von Wasser fällt das Nitrosamin gleich als krystalliner, gelblicher Niederschlag aus. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol-Äther erhielten wir fast farblose, glasglänzende, derbe Kryställchen, die bei 114° schmelzen und sich an der Luft langsam gelblich färben; sie lösen sich sehr leicht in Benzol, ziemlich leicht in warmem Alkohol, doch macht sich bei stärkerem Erwärmen Zersetzung unter Gasentwicklung bemerkbar. Das Produkt gibt die Liebermannsche Reaktion.

0.1252 g Sbst.: 18.2 ccm N (21°, 736 mm).

$C_{26}H_{21}O_2N_5$. Ber. N 16.09. Gef. N 16.02.

C. Benzolazo-diphenyl-methan, $C_6H_5.N:N.CH(C_6H_5)_2$.

Die Azoverbindung (Körper C) krystallisiert aus Alkohol in intensiv citronengelben Blättern oder Nadeln, die bei 74—75° schmelzen; sie wird sehr leicht von Äther und Benzol, etwas schwerer von Alkohol aufgenommen, auch in Petroläther ist sie löslich. Basische Eigenschaften sind nicht zu erkennen.

0.0988 g Sbst.: 0.3058 g CO_2, 0.0561 g H_2O. — 0.1526 g Sbst.: 13.2 ccm N (12°, 741 mm).

$C_{19}H_{16}N_2$. Ber. C 83.82, H 5.89, N 10.29.
Gef. » 84.42, » 6.35, » 10.10.

Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefriermethode in Benzol:

I. 0.1531 g Sbst. in 12.73 g Benzol: 0.236° Depr.
II. 0.2968 » » » 12.73 » » 0.450° »

Ber. M 272. Gef. M I. 260, II. 264.

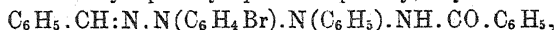
Die gelbe alkoholische Lösung des Benzolazo-diphenyl-methans wird auf Zusatz von Essigsäure und Zinkstaub sofort entfärbt und liefert nun beim Verdünnen mit Wasser ein farbloses Öl, in dem aller Wahrscheinlichkeit nach die entsprechende Hydrazoverbindung vorliegt.

Fügt man zur ätherischen Lösung der Azoverbindung einige Tropfen alkoholische Salzsäure und läßt über Nacht stehen, so setzen sich beim Verdunsten des Lösungsmittels derbe, gelbliche Kry-

stalle ab, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol sich als reines Benzophenon-phenylhydrazon vom Schmp. 137.5° erwiesen; die Identität wurde durch Mischprobe, hydrolytische Spaltung und Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure mit Eisenchlorid (grüne Färbung) festgestellt.

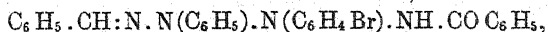
D. Der als fünftes Produkt aus den letzten Rückständen von der Autoxydation des Benzal-phenylhydrazons isolierte Körper D bildete nach dem Reinigen aus Alkohol gelbliche, derbe Nadeln oder blättrige Krystalle, die gegen 137° schmolzen, sich sehr leicht in Äther und Benzol, erheblich schwerer in Alkohol lösten. Das in sehr geringer Menge ausfallende Produkt wurde durch die oben angegebenen Proben als identisch mit Benzophenon-phenylhydrazon befunden.

Im Folgenden seien noch einige Hydrotetrazone beschrieben, die durch direkten Aufbau aus Hydrazonen und Aryl-azo-benzoyl-Derivaten dargestellt werden konnten, und zwar führte dabei das zur Gewinnung des Benzal-benzoyl-diphenyl-hydrotetrazons angewandte Verfahren stets zum Ziel. Man nimmt die Azoverbindung in wenig Äther auf und fügt die mit etwas Eisessig versetzte Acetonlösung der äquimolekularen Menge Hydrazon hinzu, läßt mehrere Stunden stehen und bringt das Tetrazon in der oben angegebenen Weise durch Zusatz von verdünntem Alkohol zur Krystallisation.

Benzal-benzoyl-phenyl-*p*-bromphenyl-hydrotetrazon,
$C_6H_5.CH:N.N(C_6H_4Br).N(C_6H_5).NH.CO.C_6H_5$,

aus Benzal-*p*-bromphenylhydrazon und Benzol-azo-benzoyl. Das Tetrazon kann gleich den beiden unten beschriebenen unter Vermeidung stärkerer Erwärmung durch Lösen in Aceton-Eisessig und Verdünnen mit Wasser umkrystallisiert werden; es bildet hellgelbe Nadeln, die bei 97—98° unter Dunkelrotfärbung schmelzen, und zeigt ähnliche Löslichkeit in organischen Solvenzien wie die bromfreie Verbindung.

0.1785 g Sbst.: 17.9 ccm N (11°, 727 mm).

$C_{26}H_{21}ON_4Br$. Ber. N 11.54. Gef. N 11.59.

Das isomere Bromderivat,
$C_6H_5.CH:N.N(C_6H_5).N(C_6H_4Br).NH.CO\,C_6H_5$,

aus Benzal-phenylhydrazon und [*p*-Brom-benzol]-azo-benzoyl krystallisiert ebenfalls in gelben Nädelchen; sie schmelzen bei 109—110° zu einem dunkelroten Öl.

0.159 g Sbst.: 17 ccm N (18°, 731 mm).

$C_{26}H_{21}ON_4Br$. Ber. N 11.54. Gef. N 11.86.

Benzal-benzoyl-di-*p*-bromphenyl-hydrotetrazon,
$C_6H_5.CH:N.N(C_6H_4Br).N(C_6H_4Br).NH.CO.C_6H_5$,

aus Benzal-[*p*-brom-phenyl]-hydrazon und [*p*-Brom-benzol]-azo-benzoyl. Dies Tetrazon fällt aus Aceton in kanariengelben Blättern nieder, die von den gebräuchlichen Solvenzien erheblich schwerer aufgenommen werden wie die beiden Monobromderivate und bei 120—121° zu einem dunkelroten Öl sich verflüssigen.

$C_{26}H_{20}ON_4Br_2$. Ber. N 9.93. Gef. N 9.99.

Die beim Erwärmen in Benzol oder in Alkohol mit etwas Ammoniak resultierende Formazylverbindung, Dibrom-benzoyl-formazylbenzol, bildet schöne, granatrote Blätter, die bei 151° schmelzen. Auch die beiden Monobromtetrazone lassen sich leicht in die entsprechenden Formazylderivate umwandeln.

---

247. Robert Schwarz: Ammoniumsilicat.

(Eingegangen am 7. September 1916.)

Die Frage über die Existenz von Ammoniumsalzen der Kieselsäure taucht zum ersten Male in der Literatur im Jahre 1855 auf. Struckmann[1]) hielt Kieselsäurehydrat, das als Sol aus Wasserglas durch Ammoniumcarbonat koaguliert wurde und dabei kleine Mengen Ammoniak adsorbiert hatte, für Ammoniumsilicat, freilich ohne durch seine Analysenzahlen irgendeinen Beweis für eine einheitliche Verbindung erbringen zu können. Daher lehnt in einer Entgegnung J. Liebig[2]) mit Recht die Schlußfolgerungen Struckmanns ab und erklärt, das Ammoniak sei lediglich an Kieselsäure adsorbiert. Erst im Jahr 1902 hat dann Jordis[3]) die Frage der Existenz von Ammoniumsilicaten wieder angeschnitten und auf Grund von Leitfähigkeitsmessungen zu lösen versucht. Er faßt seine Resultate folgendermaßen zusammen: Setzte man zu 20 ccm einer $2.5 \cdot 10^{-2}$ molaren Kieselsäure-Lösung kubikzentimeterweise eine $1.31 \cdot 10^{-4}$ molare Ammoniaklösung, so ergab der Zahlengang und die zugehörige Kurve bei dem Molverhältnis 1 und $2\,NH_3 : SiO_2$ deutliche, bei $3\,NH_3 : SiO_2$ ungewisse Änderungen, so daß über letzteres erst weitere Untersuchungen nötig sind.

Meines Wissens sind weitere Untersuchungen hierüber nicht erfolgt. Auch über die Löslichkeit von Kieselsäure in Ammoniak sind anscheinend noch keine quantitativen Versuche angestellt worden. Es erschien daher zweckmäßig, diese Verhältnisse eingehender zu verfolgen.

---

[1]) A. 94, 337. [2]) A. 94, 373. [3]) Z. El. Ch. 8, 683.

Löslichkeit von Kieselsäurehydrat in Ammoniak.

Die zu den Löslichkeitsbestimmungen benutzte Kieselsäure wurde durch Einleiten von Siliciumfluorid in Wasser hergestellt. Das Hydrat wurde abgesaugt, naß fein zerrieben und mehrere Stunden mit destilliertem Wasser gewaschen, dann in einer Platinschale 10 Stunden bei 150° getrocknet. Das pulverige Präparat wurde wiederum einige Stunden gewaschen und bei 110° getrocknet. Es enthielt dann 9.04% Wasser entsprechend dem Hydrat 3 SiO_2, H_2O.

Löslichkeit in 3-normalem Ammoniak bei 18°.

In Stöpselflaschen, die zur Entfernung löslicher Anteile des Glases gut ausgedämpft waren, wurden stets etwa 0.12 g Kieselsäure mit 25 ccm 3-normalen Ammoniaks versetzt und nach kräftigem Durchschütteln bei 18° stehen gelassen. Nach Ablauf der gewollten Zeit wurde die Lösung in eine gewogene Platinschale filtriert und auf dem Wasserbade eingedampft. Der Rückstand wurde geglüht und gewogen. In Tabelle 1 und in Figur 1 sind die gefundenen Daten wiedergegeben.

Tabelle 1.

Löslichkeit von Kieselsäurehydrat in 25 ccm 3-*n*. Ammoniak.

Angew. Menge	Gelöster Anteil	Stunden	%
0.1186	0.0144	4	12.1
0.1240	0.0278	18	22.4
0.1200	0.0338	40	28.2
0.1170	0.0371	66	31.7
0.1272	0.0530	144	41.7
0.1200	0.0522	288	43.5

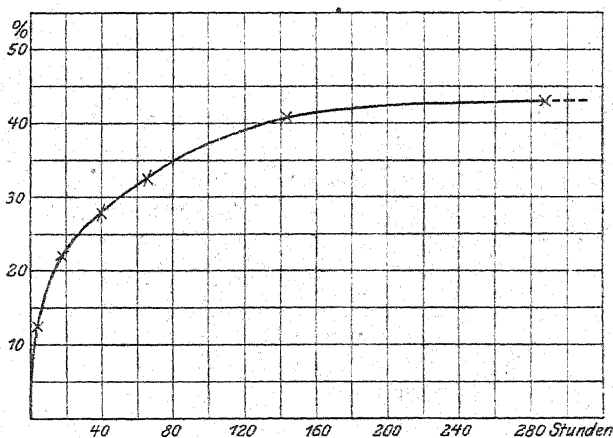



Fig. 1. Löslichkeit von Kieselsäurehydrat in 3-normal. Ammoniak.

Es ergibt sich daraus, daß bei den angewandten Konzentrationen nach etwa 200 Stunden ein Maximum der Löslichkeit erreicht wird. Die theoretisch mögliche Menge wird jedoch nicht gelöst, es stellt sich vielmehr zwischen Kieselsäure und Ammoniak ein Gleichgewicht ein derart, daß nur etwa $^1/_{50}$ der als Metasilicat aufzulösenden Säure in Lösung geht.

Für die analytische Chemie schien insbesondere die Frage der Löslichkeit bei höherer Temperatur von Interesse zu sein. Es wurden daher Versuche derart angestellt, daß eine bestimmte Menge Kieselsäurehydrat in einer bedeckten Platinschale mit jeweils 100 ccm einer 10-normalen und einer 2-normalen Ammoniaklösung eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt wurde. Hierbei wurde für die konzentrierte Lösung die bemerkenswert hohe Zahl von 84,3 %, für das 2-*n*. Ammoniak 55.7 % löslicher Anteil gefunden. Der Grad der Löslichkeit hängt ebenso wie viele andere Reaktionen stark vom Wassergehalt und der Modifikation der Kieselsäure ab. Wurde nämlich eine schwach geglühte, wasserfreie amorphe Kieselsäure desselben Ursprungs in gleicher Weise eine Stunde lang der Einwirkung von 2-normalem Ammoniak ausgesetzt, so lösten sich anstatt 55.7 % nur 24.4 %. Schließlich wurde zum Vergleich der Löslichkeitsversuche bei 18° ein Versuch mit äußerst fein zermahlenem Quarz (Dörentrup) gemacht. Es zeigte sich, daß in 24 Stunden von 0.1336 g nur 0.0036 g = 2.7 % gelöst wurden, während beim Parallelversuch mit Kieselsäurehydrat unter ähnlichen Bedingungen (vergl. Tabelle Nr. 2) 22.4 %, bezogen auf wasserfreie Kieselsäure 24.7 % in Lösung gingen. Ähnlich wie bei Flußsäure ist also auch beim Ammoniak die Umsetzungsfähigkeit des Quarzes gegenüber amorpher Kieselsäure verschwindend gering[1]).

Aus der festgestellten Löslichkeit der Kieselsäure in Ammoniumhydroxyd konnte nun nicht ohne weiteres auf die Bildung eines Ammoniumsilicates geschlossen werden. Namentlich die Beschaffenheit der in der Hitze erzielten Lösungen wies darauf hin, daß das Ammoniak möglicherweise lediglich eine kolloidisierende Wirkung auf die Kieselsäure ausgeübt hätte. Solche Lösungen besaßen nämlich eine intensive Opalescenz, sie hatten das typische Verhalten einer kolloidalen Kieselsäurelösung, wogegen die in der Kälte erhaltenen völlig klar erschienen. Freilich konnte jene kolloidale Lösung erst eine sekundäre Bildung sein, indem das primär gebildete Ammoniumsilicat in der Hitze infolge Hydrolyse in Ammoniak und Kieselsäure zerfiel, und diese nun kolloidal in Lösung blieb.

---

[1]) R. Schwarz, Z. a. Ch. 76, 422.

Da man von vornherein auf eine Isolierung des etwa gebildeten Silicats aus der Lösung infolge der Unbeständigkeit der Verbindung in festem Zustand verzichten mußte, blieb für die Beweisführung des Entstehens eines Ammoniumsilicates nur übrig, erstens durch Messen der Leitfähigkeit solcher Ammoniak-Kieselsäurelösungen direkt eine Bestätigung zu erlangen, zweitens durch Analogieschluß aus dem Entstehen von Silicaten mit beständigen Substitutionsprodukten, etwa $N(C_2H_5)_4$, die Existenz eines reinen Ammoniumsilicats wahrscheinlich zu machen.

Leitfähigkeit von Ammoniumhydroxyd, das Kieselsäure gelöst enthält.

Löst sich Kieselsäure in Ammoniumhydroxyd unter Salzbildung auf, so muß als Folgeerscheinung eine Steigerung der Leitfähigkeit der Ammoniaklösung auftreten. Tritt dagegen lediglich eine Kolloidisierung der Kieselsäure durch das Ammoniak ein, so muß infolge des hemmenden Einflusses der kolloidalen Teilchen auf die Ionenbeweglichkeit eine Verminderung der Leitfähigkeit eintreten. Schließlich ist es möglich, daß die zunächst durch Salzbildung hervorgerufene Steigerung durch einen unmittelbar folgenden Zerfall des Salzes und durch Ausscheidung von kolloidaler Kieselsäure herabgemindert oder völlig aufgehoben wird. Wie die nachfolgenden Versuche zeigen, tritt eine Steigerung der Leitfähigkeit, somit also eine Silicatbildung, ein. Wie weit dieser Effekt durch eine Ausscheidung kolloidaler Kieselsäure herabgemindert wird, läßt sich in unserem Fall zunächst nicht berechnen.

Das für die vorliegende Untersuchung verwendete Material wurde in der auf Seite 2359 beschriebenen Weise hergestellt. Der Einwand, daß eine Erhöhung der Leitfähigkeit durch adsorbierte Verunreinigungen der verwendeten Kieselsäure, vor allem also durch Flußsäure hervorgerufen sei, wird wohl am besten dadurch widerlegt, daß auch geglühte, sicher flußsäurefreie Kieselsäure nach Ablauf einer bestimmten Zeit (vergl. S. 2362), die gleiche Steigerung hervorruft.

In ein Widerstandsgefäß nach Kohlrausch wurden 25 ccm 2.964-*n*. Ammoniaks gebracht, die spezifische Leitfähigkeit bei 18° gemessen und darauf etwa 0,05 g Kieselsäure eingetragen. Der luftdichte Verschluß wurde nun bis zum Ende des Versuches nicht wieder geöffnet, um eine Adsorption von Kohlensäure aus der Luft zu verhüten. (In Parallelversuchen überzeugte ich mich, daß die Leitfähigkeit des Ammoniaks ohne Kieselsäure konstant blieb, also keine Zersetzung an den Platinelektroden und auch keine Carbonatbildung stattfand.)

In Tabelle 2 sind die Daten eines Versuches wiedergegeben und in Fig. 2 graphisch dargestellt.

Tabelle 2.
Leitfähigkeit von 2.964-*n*. Ammoniak (25 ccm) + 0.05 g Kieselsäurehydrat.

t	Stunden	$\varkappa$
18.0	0	0.00111
18.0	1.30'	0.001132
18.0	6	0.001254
18.0	8	0.001332
18.0	23	0.001685
18.0	30	0.001784
18.0	95	0.002732
18.0	119	0.003039
18.0	150	0.003369
18.0	264	0.004504
18.0	311	0.004794
18.0	368	0.005074
18.0	455	0.005442

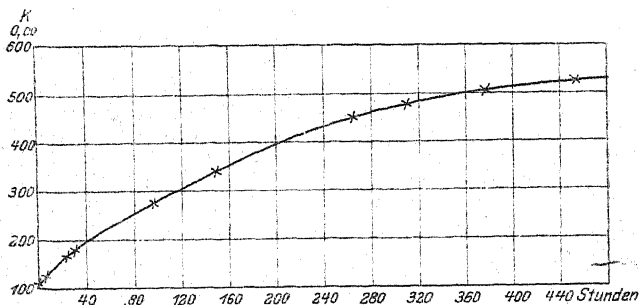



Fig. 2. Leitfähigkeit von 3-normal. Ammoniak + 0.05 g Kieselsäurehydrat.

Nach Ablauf von 455 Stunden waren noch einige wenige Flocken in der Lösung vorhanden. (Äußere Verhältnisse zwangen mich, diesen Dauerversuch abzubrechen.) Der Versuch zeigt, daß mit der Auflösung der Kieselsäure ein dauerndes Steigen der Leitfähigkeit des Ammoniaks Hand in Hand geht, sodaß damit also die Bildung eines Ammoniumsilicates erwiesen ist.

Einen interessanten Einblick in den Verlauf der Reaktion bietet uns die Kurve Fig. 3 aus Tabelle 3, die einen mit geglühter, wasserfreier Kieselsäure unternommenen Löslichkeitsversuch wiedergibt. Dieser Parallelversuch zeigt, daß wasserfreie Kieselsäure praktisch unlöslich ist, eine Erhöhung der Leitfähigkeit tritt in den ersten Stunden kaum auf. Sobald jedoch das Anhydrid in das Hydrat überzugehen beginnt, was auch äußerlich durch die zunehmende Auf-

schwemmung der Flocken zu erkennen ist, tritt Löslichkeit ein, und damit auch ein Anwachsen der Leitfähigkeit in dem der hydratischen Kieselsäure zukommenden Maße. Krystallisierte Kieselsäure, die in Ammoniak unlöslich ist (s. S. 2360), wird demnach eine Steigerung der Leitfähigkeit nicht hervorrufen. Dieser Versuch ist noch nicht ausgeführt.

Tabelle 3.

Leitfähigkeit von 2.964-*n*. Ammoniak (25 ccm) 0.05 g SiO_2.

t	Stunden	$\varkappa$
18.0	0	0.00111
18.0	1	0.00111
18.0	24	0.00112
18.0	42	0.00123
18.0	50	0.00130
18.0	100	0.00190

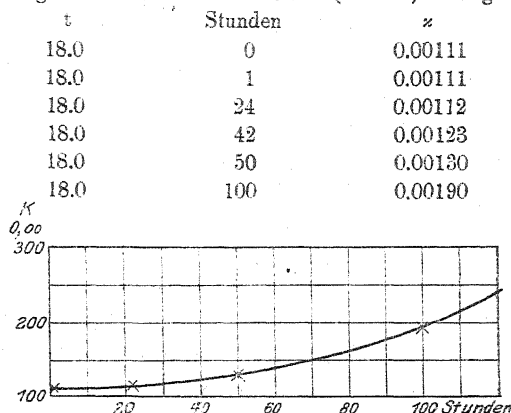



Fig. 3.

Tetraäthyl-ammoniumsilicat.

Auf eine Isolierung des in Lösung befindlichen Ammoniumsilikates war nicht zu hoffen. Anders mußte es sich mit den Salzen der nicht flüchtigen organischen Derivate des Ammoniumhydroxydes verhalten. Hier gelang es in der Tat, das Reaktionsprodukt zwischen Tetraäthyl-ammoniumhydroxyd und Kieselsäure zu isolieren und zu analysieren, wobei es sich herausstellte, daß unter den angewandten Bedingungen das Metasilicat gebildet wird.

Als Ausgangsmaterialien wurde auf die oben beschriebene Methode hergestelltes Kieselsäurehydrat und 10-prozentige Tetraäthyl-ammoniumhydroxydlösung von Merck verwendet.

10 ccm solcher Lösung, entsprechend 1.47 g Base, werden in einem Bombenrohr mit überschüssiger Kieselsäure (0.4 g an Stelle der für Metasilicatbildung nötigen 0.302 g SiO_2) 12 Stunden auf 80° erhitzt. Die Lösung enthält dann noch einige ungelöste Flocken Kieselsäure. Wendet man ebensoviel oder weniger Kieselsäure als theoretisch erforderlich an, so löst sie sich restlos. Die Lösung wird vom Rückstand in eine Platinschale abfiltriert und über Phosphorpentoxyd im

Vakuumexsiccator stehen gelassen. Nach 5 Tagen erhält man ein schwerbewegliches Öl, das nach weiteren 48 Stunden zu einer festen weißen Masse erstarrt ist. Die Substanz ist amorph und stark hygroskopisch. Sie löst sich in Wasser und wäßrigem Alkohol unzersetzt auf. In Äther-Alkohol löst sie sich leicht mit gelber Farbe auf. In Äther allein schmilzt die Verbindung beim Erwärmen zu einem gelben Öl, ohne jedoch in Lösung zu gehen. Beim Erwärmen über einer Flamme schmilzt die Substanz, worauf sofort unter lebhaftem Aufschäumen und starkem Triäthylamin-Geruch Zersetzung eintritt. Der stark geglühte Rückstand ist schneeweiße Kieselsäure.

0.5518 g Sbst. ergaben nach der Verbrennung 0,0988 g SiO_2 = 17.91 %. Ber. für $[N(C_2H_5)_4]_2SiO_3$ 17.94 %.

Demnach liegt also das Tetraäthylammonium-metasilicat vor. Militärische Verhältnisse zwangen mich, diese Untersuchungen vorerst abzubrechen. Diese Mitteilung ist daher als eine vorläufige aufzufassen.

Freiburg i. B. Gr. Lichterfelde, August 1916.

---

248. E. Seel und C. Kelber: Das Molekulargewicht des Aloins und seiner Oxydationsprodukte.

(Eingegangen am 27. September 1916.)

Die sichere Feststellung der Formel und des Molekulargewichts des Aloins[1]), des krystallinischen Anteils der Aloe, ist schon häufig Gegenstand von Untersuchungen gewesen. Entgegen der allgemein herrschenden Ansicht, daß dem Aloin, insbesondere dem der Barbados-Aloe, die Formel $C_{16}H_{18}O_7$ und damit das Molekulargewicht 320 zukomme, hat Leger bei der Bestimmung des Molekulargewichts eines Derivates, des Pentaacetylchlorids, das Molekül des Aloins wesentlich größer, nämlich über 400 liegend, gefunden. Dieses Resultat steht im Einklang mit den anderen Versuchen Legers[2]), dem es gelang, das Aloin durch Einwirkung von Salzsäure-haltigem Alkohol in einen Zucker und ein Anthrachinon-Derivat zu spalten; das Molekül des Aloins mußte demnach bedeutend größer als 320 sein.

Demgegenüber erhielt Aschan[3]) bei der direkten Molekulargewichtsbestimmung des Aloins in siedendem Aceton Werte, die für

---

[1]) G. Pedersen, Inauguraldissertat., Bern 1898. C. r. **125**, 185. Ar. **214**, 496 und 501; **228**, 120.

[2]) C. r. **150**, 983. C. **1910**, I 2019. C. r. **150**, 1695—1697. C. **1910**, II 555. Ferner Leger, Bullet. des Sciences Pharmacologiques, **1904**, Sur le dédoublement des aloines, p. 65; Leger, Journ. de Pharm. et de Chimie **1904**, Sur le sucre des aloines, p. 145.

[3]) Ar. **241**, 346 [1903].

das kleinere Molekül $C_{16}H_{18}O_7$ sprachen. Aschan arbeitete mit sehr geringen Substanzmengen und beobachtete daher auch minimale Erhöhungen (kaum mehr als $^1/_{100}{}^0$) bei der ebullioskopischen Bestimmung, was die erhaltenen Werte etwas unsicher macht.

Schon früher [1]) mit der Oxydation des Aloins durch die Carosche Säure und neuerdings wieder, unter anderem auch mit Hydroperoxyd in Essigsäurelösung beschäftigt, hatten wir großes Interesse daran, die Molekulargröße des Aloins nochmals eingehend zu ermitteln, zumal die Molekulargewichte der von uns hergestellten Oxydationsprodukte, insbesondere deren Acetylderivate, sich einwandfrei bestimmen ließen. Unsere Resultate machen die Ansicht von Leger, daß dem Aloin die Formel $C_{21}H_{20}O_9$ (resp. $C_{20}H_{18}O_9$)[2]) und damit das größere Molekül 416 (resp. 402) zukommen dürfte, wahrscheinlich.

Wir haben sowohl kryoskopisch wie ebullioskopisch in den verschiedensten Lösungsmitteln die Molekulargewichtsbestimmungen des Aloins ausgeführt. Während die kryoskopische Bestimmung in Phenol nur die halbe Molekulargröße (Mittel aus 3 Bestimmungen M = 197) ergab, hat die ebullioskopische Bestimmung in Aceton, entgegen den von Aschan erhaltenen Werten, die Annahme von Leger bestätigt, daß das Aloin ein größeres Molekül als 400 besitzt. Wir haben hier als Mittel aus 20 Versuchen die Molekülgröße 408 gefunden. Auch die von uns ausgeführten Bestimmungen in Äthylalkohol haben die gleichen Resultate gezeitigt; die hier erhaltenen Zahlen lassen das Molekül etwas größer erscheinen: der Durchschnittswert aus 9 Versuchen war M = 440.

Essigäther und Eisessig, welche beide ein sehr gutes Lösungsvermögen für das Aloin zeigen, haben wir ebenfalls herangezogen, jedoch wurden hiermit überhaupt keine Veränderungen des Siedepunktes bei Zugabe des Aloins beobachtet. Methylalkohol gab keine Resultate, da beim Sieden in diesem Lösungsmittel die Substanz zersetzt wird, die erhaltenen Zahlen liegen weit auseinander.

Bei der Oxydation des Aloins mit Caroscher Säure hatte der eine[3]) von uns als Hauptprodukt ein Methyl-tetraoxy-anthrachinon ($C_{15}H_{10}O_6$) festgestellt; das gleiche Anthrachinon-Derivat erhielten wir, wie später gezeigt werden soll, durch die Einwirkung von Hydroperoxyd auf Aloin in Essigsäurelösung. Wir haben dieses Derivat in seine Acetylverbindung übergeführt und sowohl von dieser wie von der Tetraoxyverbindung selbst das Molekulargewicht bestimmt. Die acetylierte Substanz löst sich ziemlich leicht, so daß sich das Molekulargewicht in Benzol kryoskopisch gut ermitteln ließ

[1]) B. 33, 3212 [1900]. [2]) Cr. r. 150, 1695—1697 [C. 1910, II 555].
[3]) B. 33, 3212 [1900].

Der mittlere Wert aus 3 Bestimmungen war M = 456, berechnet für $C_{15}H_6O_6(CH_3.CO)_4$ M = 454.

Größere Schwierigkeiten bereitete die Bestimmung des Anthrachinon-Derivates selbst, da dessen Löslichkeit sehr gering war. Als Lösungsmittel für kryoskopische Versuche kam ausschließlich Phenol in Betracht; dieses ergab aber nur ungefähr die halbe Molekülgröße (im Mittel von 2 Bestimmungen M = 154, für $C_{15}H_{10}O_6$ ist M = 286).

Zur ebullioskopischen Bestimmung hatten wir zuerst Eisessig herangezogen, der aber bei längerem Kochen die Substanz scheinbar veränderte und Werte ergab, die auf eine teilweise Acetylierung schließen ließen. Als geeignetes Lösungsmittel hat sich schließlich Äthylenbromid erwiesen, mit dem wir mehrere Versuche nach der Siedemethode ausgeführt haben, die sehr gute Mittelwerte ergaben. Mit Äthylenbromid als Lösungsmittel erhielten wir als Mittel aus 6 Bestimmungen M = 290, ber. 286.

Auf Grund vorstehender Resultate sind wir zur Überzeugung gelangt, daß dem Barbaloin die Formel $C_{16}H_{18}O_7$ nicht zukommt, sondern die größere, $C_{21}H_{20}O_9$ (resp. $C_{20}H_{18}O_9$), von Leger vorgeschlagene und durch seine und unsere Versuche sichergestellte. Ob dem Aloin die Formel $C_{21}H_{20}O_9$ oder die in neuerer Zeit von Leger vorgeschlagene $C_{20}H_{18}O_9$ gebührt, können wir vorläufig noch nicht entscheiden, die analytischen Resultate sprechen weder sicher für die eine noch für die andere Formel.

Experimenteller Teil.

Die kryoskopischen Bestimmungen haben wir im Apparat mit elektromagnetischem Rührer [1]), die ebullioskopischen in dem neuen, von Beckmann beschriebenen Apparat mit elektrischer Heizspirale [2]) ausgeführt; als Füllmaterial diente eine ca. 20 mm hohe Schicht von Granaten, zur Heizung wurde Gleichstrom verwendet.

Wir haben zahlreiche Versuche ausgeführt, um Zufallswerte auszuschließen, und durch Zugabe von reinem Benzoin resp. Benzil die Güte der Lösungsmittel kontrolliert.

Das zu den Versuchen herangezogene Aloin war aus Merckschem Aloin durch Umlösen aus Essigäther und darauffolgend aus Methylalkohol gereinigt. Das zuerst im Exsiccator, dann bei 95—100° im Trockenschrank getrocknete Präparat zeigte den Schmp. 147.9°.

Das Methyl-tetraoxy-anthrachinon war durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus siedendem Xylol gereinigt und schmolz bei 194—195°. Das Acetylderivat, aus Essigäther umgelöst, hatte den Schmp. 201°.

---

[1]) Ph. Ch. 21, 239; 44. 170—171. [2]) Ph. Ch. 78, 725 ff.

Molekulargewichtsbestimmung des Aloins.

Durch Gefrierpunktserniedrigung.

Phenol. Gefrierpkt. 38.7°.

Lösungsmittel	Aloin g	Erniedrigung	K	Mol.-Gew.
15.0	0.1362	0.330	7.200	199
15.0	0.1655	0.404	»	197
15.0	0.1660	0.410	»	195

Durch Siedepunktserhöhung.

1. Aceton. Sdp. 56.0°.

Lösungsmittel	Aloin g	Erhöhung	K	Mol.-Gew.
18.5	0.0939	0.023	1.800	397
»	0.0918	0.023	»	388
»	0.0950	0.021	»	440
»	0.0953	0.021	»	442
17.7	0.1000	0.020	»	377
23.5	0.0985	0.018	»	421
»	0.1042	0 021	»	381
»	0.0993	0.020	»	381
»	0.0978	0.019	»	396
»	0.1980	0.036	»	423
23.1	0.0986	0.020	»	384
»	0.0955	0.017	»	438
»	0.0959	0.019	»	394
»	0.1064	0.020	»	415
»	0.0974	0.018	»	422
»	0.0941	0.018	»	407
21.6	0.1042	0.020	»	434
»	0.0923	0.019	»	405
»	0.1000	0.021	»	397
»	0.0921	0.018	»	426
	Benzoin			
31.6	0.1262	0.034	»	212

2. Äthylalkohol. Sdp. 78.0°.

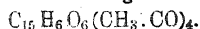
Lösungsmittel	Aloin g	Erhöhung	K	Mol.-Gew.
23.6	0.1403	0.015	1.15	456
»	0.1816	0.019	»	459
»	0.1410	0.016	»	429
»	0.1248	0.014	»	434
»	0.1070	0.012	»	435
21.4	0.1665	0.020	»	448
»	0.1296	0.016	»	436
»	0.1108	0.014	»	425
»	0.1060	0.013	»	438
	Benzoin			
23.6	0.1134	0.026	»	207

3. Essigäther. Sdp. 75.5°.

Lösungsmittel	Aloin g	Erhöhung	K	Mol.-Gew.
25.9	0.1403	0.000	2.79	—
»	0.1307	0.000	»	—
	Benzoin			
»	0.1197	0.059	»	216

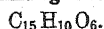
4. Eisessig. Sdp. 117.0°

Lösungsmittel	Aloin g	Erhöhung	K	Mol.-Gew.
36.1	0.1408	0.000	3.03	—
»	0.1413	0.000	»	—
	Benzoin			
»	0.1677	0.071	»	198

Molekulargewichtsbestimmung der Acetylverbindung,
$C_{15}H_6O_6(CH_3.CO)_4$.

Durch Gefrierpunktserniedrigung.

Benzol. Gefrierpkt. 5.25°.

Lösungsmittel	Substanz g	Erniedrigung	K	Mol.-Gew.
14.0	0.0529	0.043	5.100	448
»	0.0446	0.035	»	464
»	0.0751	0.060	»	456

Molekulargewichtsbestimmung des Anthrachinon-Derivates,
$C_{15}H_{10}O_6$.

Durch Gefrierpunktserniedrigung.

Phenol. Gefrierpkt. 38.7°.

Lösungsmittel	Substanz g	Erniedrigung	K	Mol.-Gew.
15.1	0.0467	0.142	7.200	156
»	0.0496	0.155	»	152

Durch Siedepunktserhöhung.

Äthylenbromid. Sdp. 130°.

Lösungsmittel	Substanz g	Erhöhung	K	Mol.-Gew.
69.9	0.0800	0.024	6.37	304
»	0.0931	0.028	»	303
»	0.0803	0.023	»	318
»	0.0977	0.031	»	287
»	0.1347	0.047	»	261
»	0.1600	0.055	»	265
	Benzoin			
»	0.1410	0.060	»	214

249. K. A. Hofmann und Ralf Ebert: Katalyse von Wasserstoff-Sauerstoff-Gemischen bei gewöhnlicher Temperatur an wasserbenetzten Kontakten.

[Mitteilung aus dem Anorganisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 28. September 1916.)

In ihrer III. Mitteilung über Aktivierung von Chloratlösungen durch Osmium haben K. A. Hofmann[1]) und Otto Schneider unter anderm auch bemerkt, daß in Berührung mit platinierten Tonröhren und einer Natriumbicarbonatlösung, die etwas Palladiumschlamm und Osmiumoxyde enthält, Wasserstoff-Sauerstoff-Gemische unter Wasserbildung verschwinden. Doch war weder die Reaktionsgeschwindigkeit besonders groß, noch waren die Versuchsbedingungen hinreichend durchsichtig, um tiefer in das Wesen des Vorganges einzudringen. Auch ist es seit Döbereiner längst bekannt, daß Knallgas-ähnliche Gemische in Berührung mit trocknem Platin oder Palladium so schnell katalysiert werden, daß W. Hempel[2]) und Cl. Winkler hierauf mehrere Verfahren zur quantitativen Bestimmung des Wasserstoffes gründeten, die sich in der praktischen Gasanalyse seit vielen Jahren bewährt haben.

Auffallend war die von Hofmann und Schneider untersuchte Katalyse insofern, als sie sich nicht an einem trocknen Kontakt vollzog, wo die Bildung einer stark verdichteten Gashaut und die Temperaturerhöhung von seiten der Adsorptions- und der Reaktionswärme eine Rolle spielen, sondern an einem Kontakt, der dauernd mit größeren Wassermengen in Berührung stand, wodurch diese Faktoren ausgeschlossen wurden.

Dagegen wird bei den Verfahren von Hempel und Winkler die Temperatur des trocknen Kontaktes von Anfang an erhöht, oder sie steigt durch die Wärme der anfangs langsam verlaufenden Reaktion bis zum Grade der besten Wirksamkeit empor und kann bei unvorsichtigem Arbeiten bis zum Aufglühen des Kontaktes anwachsen.

Sehr nahe liegt den von Hofmann und Schneider gewählten Bedingungen die schon von Grove beobachtete und seither vielfach untersuchte Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff im Gaselement, wo an den als Elektroden dienenden Platinblechen Wasserstoff und Sauerstoff unter elektromotorischer Betätigung gleichfalls bei ge-

---

[1]) B. 48, 1590 [1915].

[2]) W. Hempel, Gasanalytische Methoden, III. Aufl., S. 159 ff. und Gertrud Woker, Die Katalyse, II., spez. Teil, S. 329 (Verlag von F. Enke, 1915).

wöhnlicher Temperatur in Wasser übergehen. Man hat ja bekanntlich auf dieses Element große Hoffnungen gesetzt, indem man erwartete, auf diesem Wege die freie Energie des Knallgases in Form von elektrischer Energie nutzbar machen zu können; doch zeigte sich als bis jetzt nicht überwundene Schwierigkeit, daß der Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur, wie solche bei Verwendung wäßriger Elektrolyte innegehalten werden muß, an keiner Elektrode genügend rasch und andauernd sein theoretisches Höchstpotential entfaltet.

Erst bei Temperaturen von 340° an konnte F. Haber[1]) unter Anwendung von Glas als Elektrolyten mit Elektroden aus Platin oder Gold die freie Energie des Knallgases vollständig in elektrische Energie verwandeln.

Uns interessierte zunächst die Feststellung, wie weit die von der elektrochemischen Forschung ermittelten Wirkungen der Wasserstoff- bezw. der Sauerstoff-Elektrode auf den Fall der räumlichen Berührung beider Gase an derselben Metalloberfläche, also auf die Kontaktkatalyse des Knallgases anwendbar sind. Sodann galt es, die Bedingungen zu finden, unter denen die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur mit möglichst großer Geschwindigkeit verläuft, um hieraus Anhaltspunkte zu gewinnen für die gasanalytische Bestimmung dieser Stoffe sowie für die günstigste Anordnung der Gaskette.

Wir fanden, daß die Sätze vom Oxydations- und Reduktionspotential hier grundlegende Bedeutung haben, indem das Wesen dieser Katalyse elektrochemischer Natur ist, wobei die Potentialdifferenz zwischen den neben einander entwickelten Sauerstoff- und Wasserstoff-Elektroden als treibende Kraft den Umsatz dieser beiden Stoffe bewirkt. Die bis jetzt erreichten Höchstgeschwindigkeiten belaufen sich bei ungefähr 15 qcm Kontaktfläche auf 70 ccm Gasumsatz in 10 Minuten, was für gasanalytische Bestimmungen ausreicht und sich mit einer sehr einfachen Vorrichtung ausführen läßt.

Allgemein ergab sich die Bedeutung des von uns[2]) wiederholt betonten Satzes, daß man durch gleichzeitige Anwendung zweier Katalysatoren die Gesamtwirkung weit über die Summe der getrennten Einzelwirkungen hinaus steigern kann.

Zum Verständnis dieses Satzes sowie der folgenden Ergebnisse sei eine allgemeine Bemerkung vorausgeschickt, die zwar einleuchtend und sogar selbstverständlich scheinen mag, aber doch noch nicht Allgemeingut des chemischen Denkens geworden ist, dahin lautend, daß zur Beseitigung der Reaktionsträgheit eines aus meh-

[1]) Z. El. Ch. **12**, 415 [1906]; Z. a. Ch. **51**, 245 und 289 [1906].

[2]) Siehe B. **48**, 1593 [1915].

reren Stoffen bestehenden Systems es nicht genügt, nur einen derselben in aktive Form zu bringen, sondern daß alle Komponenten aus dem anfänglichen Trägheitszustand herausgefördert werden müssen.

Ein gutes Beispiel hierfür bietet das Gemisch von Wasserstoff und Sauerstoff, wenn man nur den Sauerstoff aktiviert, indem man ihn in Ozon verwandelt. Das Ozon zeigt[1] (bis zu 10 % im Sauerstoff angereichert) am glatten Platin in Säure von $^1/_1$-normaler H-Konzentration ein Potential eh = + 1.7 Volt, also einen weit positiveren Wert als der nichtozonisierte Sauerstoff (eh = + 1.14 Volt). Dennoch bleibt die Wasserbildung zwischen ozonhaltigem Sauerstoff und Wasserstoff im Dunkeln und bei gewöhnlicher Temperatur aus. Erst das Hinzutreten eines zweiten aktivierenden Faktors, wie z. B. das ultraviolette Licht[2]) einer Quecksilber-Quarzlampe, bringt die Reaktion $O_3 + H_2 = H_2O + O_2$ in Gang.

Auch gegen den mittels Osmiumtetroxyds[3]) aktivierten Sauerstoff einer Chloratlösung ist der gasförmige Wasserstoff indifferent, und erst durch Zufügen eines den Wasserstoff aktivierenden zweiten Stoffes, wie z. B. Palladium, wird die Wasserbildung erreicht.

Es muß demnach sowohl der Sauerstoff als auch der Wasserstoff aktiviert werden, um die Wasserbildung mit merklicher Geschwindigkeit verlaufen zu lassen, und ausschlaggebend für die beobachtete Geschwindigkeit wird ein Produkt aus Sauerstoffwirkung × Wasserstoffwirkung sein, das den größten Wert erlangt, wenn sowohl die Sauerstoffwirkung als auch die Wasserstoffwirkung durch geeignete Aktivierung auf ihre Höchstwerte gebracht worden sind.

Bei dem entgegengesetzt polaren Charakter der beiden Gase ist nicht zu erwarten, daß man dies mit ein und demselben Katalysator erreichen wird; man wird vielmehr neben dem spezifisch auf den Sauerstoff wirksamen Katalysator noch einen zweiten, davon verschiedenen anwenden müssen, der besonders den Wasserstoff aktiviert.

Im Widerspruch hiermit scheint das Grovesche Gaselement zu stehen, insofern als dieses für die Aktivierung der beiden Gase denselben Katalysator, nämlich je ein Platinblech verwendet. Es ist aber daran zu erinnern[4]), daß diese Kombination keineswegs die günstigsten Bedingungen für die Knallgasanalyse bietet, da der Sauerstoff auch am platinierten Platin nur unvollkommen katalysiert wird. Um das Grovesche Gaselement auf die größtmögliche Leistungsfähigkeit

---

[1]) Siehe Förster, Elektrochemie **1915**, 171.

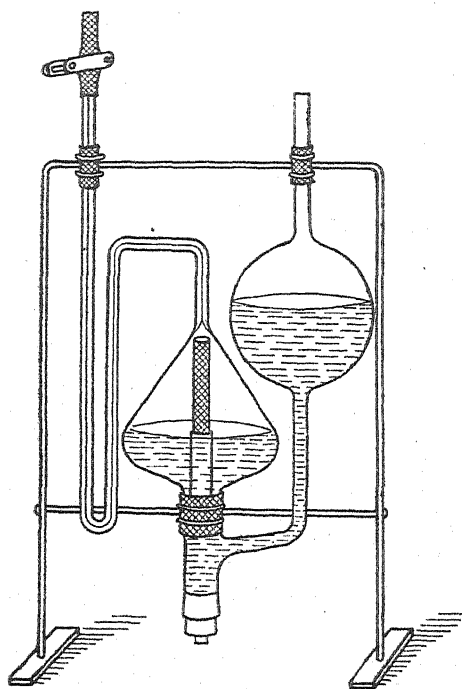
[2]) Siehe F. Weigert und H. Böhm, Ph. Ch. **90**, 189.

[3]) K. A. Hofmann, B. **46**, 1666 [1913] und **48**, 1585 [1915].

[4]) z. B. Förster, Elektrochemie S. 168ff. [1915].

zu bringen, müßte man an Stelle des Platins einen neuen Katalysator verwenden, der schon bei gewöhnlicher Temperatur genügend rasch das volle Oxydationspotential des Sauerstoffes entfaltet.

Experimenteller Teil.

Zu den Versuchen dienten poröse Tonröhren, am besten solche aus Marquardtscher Tonmasse, von 1 cm Durchmesser und 10 cm Länge, die durch Eintauchen in die betreffende Metallsalzlösung getränkt und dann durch Glühen in schwach reduzierender Flamme metallisiert wurden. Diese standen senkrecht in der Achse einer Hempel-Pipette, der man eine nach oben spitz zulaufende kegelförmige Gestalt gab, um die zu messenden anfänglichen Volumenverminderungen möglichst bei gleichbleibender Kontaktfläche zu erhalten. Denn in dem Maße, wie das Gas abnahm, mußte die Flüssigkeit in der Pipette steigen und damit die Oberfläche des wirksamen Kontaktes vermindern. Durch die nach unten zu verbreiterte Gestalt der Pipette vollzogen sich die anfänglichen Volumenabnahmen bei

großem Querschnitt und deshalb ohne beträchtliche Höhenabnahme des Kontaktes. Dies wird aus der beifolgenden Abbildung leicht ersichtlich sein. Die Oberfläche des nach Einfüllung von 100 ccm Gas aus der Flüssigkeit herausragenden Kontaktes betrug ungefähr 15 qcm und war bei allen hier in Vergleich gezogenen Bestimmungen fast gleich groß.

Die Geschwindigkeiten wurden bestimmt durch Übertreiben von 100 ccm Anfangsvolumen des Gasgemisches aus einer Hempel-Bürette in die Pipette und Messen des nach je 10 Minuten zurückgesaugten Gasrestes. Die Geschwindigkeit bezieht sich also auf die

Dauer von 10 Minuten langer Berührung mit dem Kontakt. Da die anfängliche Wirksamkeit des Kontaktes Schwankungen unterliegt, wurden die Messungen fünfmal wiederholt, dann der Gasrest bis zur vollkommenen Umsetzung über dem Kontakt gelassen und nach erneuter Füllung mit 100 ccm des Gases abermals von 10 zu 10 Minuten die Volumenverminderung abgelesen. Die Messungen beziehen sich demnach auf die Wirkung des von 10 zu 10 Minuten je 1 Minute lang erneut mit dem Elektrolyten bedeckten Kontaktes.

Um vergleichbare Werte zu erhalten, verwendeten wir stets das gleiche Gasgemich, aber nicht Knallglas selbst, weil dieses bei oxydischen Bedeckungen des Kontaktes bisweilen versagt, sondern ein Gemisch aus 24—25 Raumteilen Sauerstoff und 73—74 Raumteilen Wasserstoff, beide elektrolytisch entwickelt. Dieses Gas soll fortan als Normalgas bezeichnet werden. Von größtem Einfluß erwies sich die Reaktion der Flüssigkeit, d. h. ihr Gehalt an Hydroxyl- oder Wasserstoffionen, obwohl man bei nur oberflächlicher Berücksichtigung der elektrochemischen Tatsachen meinen könnte, daß die Beschaffenheit des Elektrolyten gleichgültig sei, da ja bekanntlich die treibende Energie, nämlich die elektromotorische Kraft des Knallgaselementes, in saurer und alkalischer Lösung von gleichem Betrage gefunden wurde.*

Daß diese Gleichheit in unserem Falle nicht gilt, hat seinen Grund darin, daß wenigstens an blanken Metallflächen sich der Sauerstoff viel langsamer betätigt als der Wasserstoff. Hiernach wirkt zeitbestimmend die Geschwindigkeit, mit der sich das Oxydationspotential des anfänglich gasförmigen Sauerstoffs am Metall entwickelt, und diese hängt wie das Oxydationspotential selbst ganz wesentlich von der Reaktion des Elektrolyten ab.

Geringe Schwankungen der Temperatur um den Durchschnittswert von 20° sowie die Helligkeitsunterschiede von zerstreutem Tageslicht urd künstlicher Beleuchtung hatten für unsere Messungen keinen beachtenswerten Einfluß.

I. Versuche mit Röhren, die mit den betreffenden Oxyden oder Metallen in der Glühhitze überzogen waren, ohne Anwendung eines zweiten Katalysators.

Das als Normalgas bezeichnete Gasgemisch enthält 25 ccm Sauerstoff und 75 ccm Wasserstoff.

Zunächst ergaben Vorversuche, daß innerhalb von 24 Stunden wahrnehmbare Katalyse nur eintrat bei den Metallen der Platingruppe, während sich Gold, Silber, Kupfer, Nickel, letztere auch in teilweise oxydiertem Zustande, sowie Uranoxyduloxyd und Mangandioxydhydrat in Bicarbonatlösung als wirkungslos erwiesen.

Da erfahrungsgemäß auch im Knallgaselement nur die Platinmetalle brauchbare Wirkungen geben, so ist es von vornherein sehr wahrscheinlich, daß die von uns untersuchte Katalyse elektrochemischer Natur sei. Im Folgenden beschränkten wir uns auf die Metalle Platin, Palladium, Iridium.

1. Mit $^1/_{10}$-*n*. Kalilauge als Elektrolyten.

Sowohl bei Platin als auch bei Palladium und bei Iridium war die Geschwindigkeit praktisch gleich Null. Immerhin zeigte sich ein geringer Unterschied, insofern als nach 72 Stunden die platinierte Röhre 1 ccm, die palladinierte Röhre 20 ccm und die mit Iridium überzogene Röhre 6 ccm des Normalgases zu Wasser vereinigt hatten.

Diese minimale Geschwindigkeit wurde durch voraufgehende zweitägige Beladung des Kontaktes mit Sauerstoff für Palladium nicht, für Platin und Iridium nur um wenige Kubikzentimeter erhöht.

2. Mit 1.5-prozentiger Natriumbicarbonatlösung als Elektrolyten.

Hier zeigt sich schon ein bedeutendes Anwachsen der Geschwindigkeit, indem für Platin 0.3 ccm, für Palladium 9.6 ccm in je 10 Minuten katalysiert wurden. Bei wiederholten Versuchen nahm die Geschwindigkeit ab, und zwar so bedeutend, daß Palladium schließlich nur noch 0.3 ccm in 10 Minuten umsetzte.

Es schien hiernach die anfängliche Wirksamkeit des Kontaktes auf der Anwesenheit von Oxyd zu beruhen, um so mehr, als die frisch ausgeglühte Palladiumröhre bunte Anlauffarben zeigte. Doch ergab sich, daß schließlich, wenn bei fortgesetztem Gebrauch die Geschwindigkeit auf 0.3 gesunken ist, sie durch längere Sauerstoffbeladung[1]) nicht gebessert wird, wogegen eintägige Bedeckung mit Wasserstoff eine Steigerung auf 1.4 bewirkt.

Demnach bildet sich auf der Oberfläche des Palladiums und wohl ebenso des Platins[2]) ein wenig reaktionsfähiger Überzug von Palladiumoxyd bezw. Platinoxyd, der durch Wasserstoffbeladung langsam vermindert wird. Durch Ausglühen wird dieser Oxydbelag beseitigt, und die metallisierte Röhre erlangt damit ihre anfängliche Wirksamkeit wieder.

3. Mit 1-prozentiger Schwefelsäure als Elektrolyten.

Hier zeigt sich sowohl bei Platin als auch bei Palladium und Iridium eine ganz auffallende Steigerung der katalytischen Wirksamkeit. Bei der platinierten Röhre wird sofort G = 7.7 ccm für 10 Minuten, bei der palladinierten Röhre G = 14.5, bei der mit Iridium überzogenen Röhre G = 5.0 ccm.

---

[1]) Hierbei werden 4.5 ccm Sauerstoff in 4 Tagen vom Palladiummetall der Röhre aufgenommen.

[2]) Auf die Bildung einer solchen Oxydbedeckung führt man auch das allmähliche Sinken der elektromotorischen Kraft einer Platinsauerstoffelektrode zurück. cf. Förster, Elektrochemie, **1915**, 170.

Wiederholt man die Bestimmungen mit dem Normalgas, das überschüssigen Wasserstoff enthält, so sinkt schließlich die anfängliche Geschwindigkeit bei Platin auf 2.2 ccm, bei Palladium auf 0.4 ccm, bei Iridium auf 1.0 ccm herab, steigt aber nach 30-stündiger Füllung der Pipette mit reinem Sauerstoff bei Platin auf 6, bei Palladium auf 14, bei Iridium auf 12. Es zeigt sich somit ein großer Einfluß der vorausgehenden Beladung des Kontaktes, indem dieser nach Wasserstoffsättigung seine Wirksamkeit stark vermindert, nach Sauerstoffsättigung aber bedeutend erhöht.

Wiederholt man diese Behandlung des Kontaktes, so steigert sich zunächst die Wirkung der Sauerstoffbeladung für Palladium, sie bleibt fast unverändert für das Iridium, nimmt aber für Platin immer mehr ab, so daß zuletzt nach je dreitägiger Sauerstoffbeladung für Pd $G = 18$, für Ir $G = 9$, für Pt $G = 3$ wird.

Nach je dreitägiger Wasserstoffbeladung ist schließlich für Pd $G = 1.2$, für Ir $G = 1.6$, für Pt $G = 1.8$.

Für Platin wird demnach die Geschwindigkeit zuletzt bei sehr geringen Dauerwerten fast unabhängig von der Vorausbeladung. Es stimmt dies mit den am Gaselement gemachten Beobachtungen insofern überein, als auch dort die anfängliche Wirksamkeit der Platinelektrode mehr und mehr abnimmt und zuletzt sich einem gleichbleibenden Minimalwerte nähert.

Um nun den großen Unterschied zu verstehen, den sowohl die Reaktion des Elektrolyten als auch die Vorausbeladung ausmachen, muß man sich die aus der Elektrochemie[1]) bekannte Tatsache vergegenwärtigen, daß zwar das Reduktionspotential des Wasserstoffs an einem Platinmetall sich schnell und umkehrbar einstellt, daß dagegen eine Sauerstoffelektrode nur sehr langsam und unvollständig ihre nach dem vorhandenen Sauerstoffdruck mögliche elektromotorische Wirksamkeit erlangt.

Maßgebend für die von uns gemessenen Geschwindigkeiten, also zeitbestimmend, ist deshalb nicht die hier stets verhältnismäßig große Geschwindigkeit, mit welcher der Wasserstoff aktiviert wird, sondern diejenige, mit welcher der Sauerstoff zur Betätigung kommt.

Das Oxydationspotential des Sauerstoffs ist bekanntlich

$$E = \frac{+\,0.0002\,T}{4} \log \frac{K_0[O_2]}{[OH']^4},$$

also in alkalischer Flüssigkeit viel geringer als in saurer. Damit hängt die Unwirksamkeit unserer Kontakte in alkalischer, die mäßige

[1]) Siehe Förster, Elektrochemie **1915**, 157 ff.

Wirksamkeit in bicarbonatischer und die bedeutende Wirksamkeit in saurer Lösung zusammen.

Der Einfluß der Vorbeladung unserer Kontakte ist dahin zu erklären, daß die Einstellung des Sauerstoffpotentiales viel zu langsam verläuft, als daß hierfür die nach Minuten zählende Zeit unserer Messungen ausreichte, sie muß durch stundenlange bis tagelange Vorausbehandlung mit Sauerstoff bewirkt werden.

Man könnte nun meinen, daß während der Vorbehandlung so viel Sauerstoff vom Kontakt aufgenommen wird, daß diese Menge bei der nachfolgenden Bestimmung die Geschwindigkeit wesentlich beeinflußte. Dies ist aber nicht der Fall; denn die hier dienenden Kontakte nahmen nach längerer Berührung mit dem, überschüssigen Wasserstoff enthaltenden Normalgas bei 30-stündiger Beladung mit Sauerstoff nur auf: Platin = 7.0 ccm, Palladium = 4.3 ccm, Iridium = 4.6 ccm Sauerstoff. Da bei der umgekehrten Behandlung, nämlich bei der Beladung mit Wasserstoff nach vorausgegangener Sauerstoffsättigung vom Wasserstoff Mengen aufgenommen werden, die den eben angegebenen Sauerstoffmengen nahezu äquivalent sind, diente offenbar dieser Sauerstoff im wesentlichen nur dazu, den vorher vom Kontakt aufgenommenen Wasserstoff zu beseitigen, und es bleibt nach der Sauerstoffbeladung viel weniger freier Sauerstoff am Kontakt verfügbar, als den obenstehenden Zahlen entspricht.

Aber selbst wenn am Platin 7.0 ccm, am Palladium 4.3 ccm und am Iridium 4.6 ccm Sauerstoff haften würden, könnte diese Menge nicht genügen, um soviel von dem Gasgemisch zu oxydieren, als tatsächlich nach Sauerstoffbeladung an den Kontakten verschwindet. Für je aufeinander folgende 10 Minuten werden am Platin katalysiert 6.3, 5.5, 5.4, 5.2 ccm Normalgas, am Palladium 13.6, 8.8, 8.0, 6.0 ccm, am Iridium 12.4, 10.6, 9.4, 8.3 ccm; es müssen demnach die von der Sauerstoffbeladung allenfalls noch haften gebliebenen Sauerstoffmengen in den ersten 10 Minuten verbraucht worden sein, und in den folgenden 10 Minuten muß bereits der Sauerstoff des Gasgemisches wirken.

Vergleicht man hiermit die in je 10 aufeinander folgenden Minuten erzielten geringen Geschwindigkeiten nach vorausgegangener Wasserstoffbeladung: Platin 4.0, 3.4, 3.4, 3.2, Palladium 0.4, 1.2, 1.2, 1.2, Iridium 1.0, 1.6, 2.0, 1.9, so erkennt man, daß durch die Sauerstoffbeladung insbesondere der Palladium- und Iridium-Kontakt, in geringerem Maße auch der Platin-Kontakt eine viel größere Fähigkeit erlangt haben, das Wasserstoff-Sauerstoff-Gemisch zu katalysieren, als sie nach Wasserstoffbeladung besitzen.

Eine Auflockerung und dadurch bewirkte Verbesserung der Kontaktfläche kommt nicht in Betracht, weil, wie oben schon mitgeteilt, die Röhren direkt nach dem Ausglühen gut wirksam sind, und die Platinröhre bei wiederholtem Gebrauch trotz Sauerstoffbeladung stetig an Wirksamkeit verliert. Man muß vielmehr annehmen, daß durch die längere Zeit währende Sauerstoffbeladung die metallische Oberfläche sich auf eine gute Sauerstoffaktivierung einstellt und zwar ohne beträchtliche Oxydbildung, daß sie also zur wirksamen Sauerstoffelektrode wird und diesen Zustand noch längere Zeit beibehält, nachdem sie mit dem überschüssigen Wasserstoff enthaltenden Gasgemisch bedeckt worden ist.

Hiernach könnte es scheinen, als sei für die Katalyse nur die Entwicklung des Sauerstoffpotentials maßgebend, so daß sich die Wasserbildung zwischen dem als Sauerstoffelektrode wirkenden Metall-Sauerstoff und dem nicht aktivierten, sondern lediglich adsorbierten Wasserstoff abspielen könnte. Dies würde einen Widerspruch mit unserem in der Einleitung aufgestellten Satz bedeuten, nach welchem zur Wasserbildung nicht nur der Sauerstoff, sondern auch der Wasserstoff aktiviert werden muß.

Wenn man aber am Palladiumkontakt statt des bisher gebrauchten Normalgemisches mit 25 % Sauerstoff und 75 % Wasserstoff das reine elektrolytisch entwickelte Knallgas von 33.3 % Sauerstoff und 66.6 % Wasserstoff anwendet, so zeigt dieses nur die halbe Reaktionsgeschwindigkeit.

Da nun Knallgas unter sonst gleichen Bedingungen, wie z. B. im homogenen Reaktionsraum, nach dem Massenwirkungsgesetz $G = K[O_2][H_2]^2$ die größte Umsetzungsgeschwindigkeit unter allen möglichen Wasserstoff-Sauerstoff-Gemischen besitzen muß, kann das eben bemerkte entgegengesetzte Verhalten nur darauf beruhen, daß der auf die größtmögliche Sauerstoffaktivierung eingestellte Palladiumkontakt für das Knallgas weniger empfänglich ist als für das überschüssigen Wasserstoff enthaltende Gemisch. Der überschüssige Wasserstoff des letzteren wirkt also verbessernd auf den mit Sauerstoff beladenen Kontakt, und da dieser, wie vorhin festgestellt wurde, hinsichtlich der Sauerstoffaktivierung schon seine größte Leistungsfähigkeit erlangt hat, kann diese Verbesserung sich nur auf den Wasserstoff beziehen.

Es müssen also für die größtmögliche Reaktionsgeschwindigkeit nicht nur für den Sauerstoff, sondern auch für den Wasserstoff einzeln die günstigsten Bedingungen geschaffen werden.

Ein allerdings wesentlicher Unterschied zwischen dem Verhalten des Sauerstoffs und dem des Wasserstoffs liegt nur darin, daß für

ersteren die Einstellung des Kontaktes auf die größte Wirksamkeit viel langsamer erfolgt als für letzteren. Während der Sauerstoff hierfür Tage beansprucht, genügen für den Wasserstoff schon wenige Minuten.

Nach dem gesamten Vorausgehenden hat man sich den Hergang der Wasserstoff-Sauerstoff-Katalyse folgenderweise vorzustellen.

Die von uns durch Aufbrennen des Palladiums auf porösem Ton hergestellte Oberfläche ist naturmäßig ungleichartig, und sie wird deshalb während der Sauerstoffbeladung nicht gleichmäßig in eine Sauerstoffelektrode umgewandelt. An den als Sauerstoffelektroden wirkenden Stellen und an dem primären Palladiumoxyd, das wahrscheinlich[1]) die elektromotorisch wirksame Aktivierung des anfangs molekularen trägen Sauerstoffs vermittelt, wird, wie später gezeigt werden soll, der adsorbierte molekulare Wasserstoff nur mit untergeordneter Geschwindigkeit oxydiert. Er bedarf zur bestmöglichen Wasserbildungsgeschwindigkeit freier, nicht als Sauerstoff- bezw. Oxydelektroden eingerichteter Metallflächen, an denen er gelöst und aktiviert werden kann, um von diesen aus mit den anderen als Sauerstoffelektroden dienenden Teilen der Oberfläche wie ein Grovesches Gas-Element Wasser zu bilden.

Da nun das Palladium infolge seiner beträchtlichen Affinität zum Sauerstoff in weitgehendem Maße mit oxydischen, den Sauerstoff aktivierenden Stellen bedeckt wird, bleiben verhältnismäßig nur geringe Teile der Oberfläche für die Wasserstoffaktivierung verfügbar. Tritt reines Knallgas zu dieser für den Sauerstoff bestaktivierten Oberfläche, so wird es mit einer Geschwindigkeit, die der zur Wasserstoffaktivierung geeigneten Oberfläche entspricht, in Wasser umgesetzt. Diese Oberfläche ändert sich nicht, so lange reines Knallgas darauf wirkt. In der Tat wird auch, wie besondere Versuche ergaben, die Geschwindigkeit der Knallgaskatalyse selbst bei oftmals wiederholten Versuchen nur wenig verändert. Der Wasserstoff wird in dem Maße, wie er aktiviert wird, zu Wasser oxydiert, und der hierfür von den als Sauerstoffelektroden wirkenden Teilen entnommene Sauerstoff wird in äquivalentem Verhältnis aus dem Knallgas nachgeliefert. Ein Grund zur Veränderung der Oberfläche ist nicht vorhanden, so lange Sauerstoff und Wasserstoff aus dem Gasraum in äquivalentem Verhältnis geboten werden.

Dies ändert sich aber, wenn das Gas überschüssigen Wasserstoff enthält, wie es bei unserem Normalgas mit 25 % Sauerstoff und 75 % Wasserstoff der Fall ist. Alsdann werden durch die Wir-

[1]) Förster, Elektrochemie 1915, 164 ff.

kung des überschüssigen Wasserstoffs die wasserstoffaktivierenden Stellen ausgebreitet oder vermehrt, und da anfangs diese Stellen nicht ausreichten, um die größtmögliche Geschwindigkeit zu erwirken, muß ihre Vergrößerung oder Vermehrung die Geschwindigkeit der Katalyse steigern. Damit stimmt die oben mitgeteilte Tatsache, daß Knallgas am sauerstoffbeladenen Palladiumkontakt bedeutend langsamer umgesetzt wird als unser Normalgas.

Bei Platin und besonders bei Iridium liegen die Verhältnisse ganz anders als beim Palladium, weil diese Metalle eine viel geringere Affinität zum Sauerstoff besitzen als das Palladium. Beim Platin und beim Iridium wird bei mehrtägiger Sauerstoffbeladung ein weit geringerer Teil der auch hier ungleichartigen Oberfläche in sauerstoffaktivierende Oxyd-Elemente[1]) umgewandelt werden als beim Palladium. Es bleiben noch ausreichende Stellen übrig, an denen die Wasserstoffaktivierung bewirkt werden kann. Hier wird dem Massenwirkungsgesetz entsprechend die größte Reaktionsgeschwindigkeit bei der Zusammensetzung des reinen Knallgases liegen.

In der Tat ergaben die Versuche an einem platinierten Rohr nach Sauerstoffbeladung für das Normalgas mit 25 % Sauerstoff G=3.7, für Knallgas mit 33.3 % Sauerstoff G=4.6, an einem mit Iridium überzogenen Rohr für Normalgas G=15.6, für Knallgas G=24.

Man sieht aus dem Vorhergehenden, daß der Vergleich von Wasserstoff-Sauerstoff-Gemischen wechselnder Zusammensetzung einen Einblick gewährt in den Mechanismus der Katalyse an den metallisierten Flächen. Besonders merkwürdige Ergebnisse wurden erhalten bei Gemischen, die neben Wasserstoff und Sauerstoff noch Stickstoff enthielten.

Über diese noch im Gange befindlichen Versuche wird in einer später folgenden Abhandlung besonders berichtet werden.

II. Versuche mit fein verteiltem Palladium.

Die im Vorausgehenden beschriebenen Versuche brachten den Nachweis, daß die Geschwindigkeit der Wasserstoff-Sauerstoffkatalyse bei gegebener Metallfläche abhängt von der Reaktion des Elektrolyten, von der spezifischen Fähigkeit des Metalles, den Zustand einer Sauerstoffelektrode bezw. einer Wasserstoffelektrode anzunehmen, und von der Vorausbeladung mit einem der beiden Gase.

Es ist selbstverständlich, daß mit der Ausbreitung der Oberfläche die Geschwindigkeit wachsen muß, und in diesem Sinne ist es nicht

[1]) Förster, Elektrochemie, loc. cit.

angängig[1]), unsere früheren[2]) Ergebnisse mit denen von Paal zu vergleichen, der die Metalle in kolloidaler Form verwendete.

Um nun eine möglichst große Oberfläche zu erhalten, reduzierten wir 2 ccm einer einprozentigen Palladiumchlorürlösung vermischt mit einer Lösung von 5 g $NaHCO_3$ in 200 ccm Wasser durch gasförmigen Wasserstoff in einer mit Glasscherben gefüllten Hempel-Pipette.

Wir vermieden absichtlich die Verwendung von kolloidalem Palladium, weil sich vorhin gezeigt hatte, daß die Vorgeschichte des Katalysators eine große Rolle spielt für seine Wirksamkeit. Auf dem eben angegebenen Wege kamen wir möglichst nahe heran an die Bedingungen, wie sie bei unseren vorigen Versuchen mit glühend metallisierten Röhren gegeben waren.

Obwohl eine Natriumbicarbonatlösung die Katalyse weit weniger gut vermittelt als eine verdünnte Säure (siehe den vorigen Abschnitt), mußten wir uns doch hierauf beschränken, weil feinst verteiltes Palladium in Gegenwart von Sauerstoff durch Säuren aufgelöst wird.

Die Verteilung des Katalysators zwischen Glasscherben war erforderlich, um ein Herabsinken des Metallschlammes unter die Flüssigkeit möglichst zu verhindern.

Die von zehn zu zehn Minuten gemessenen Geschwindigkeiten entsprachen bei 100 ccm Anfangsvolumen des Normalgases nach Sauerstoffvorbeladung G=53.8, 19.0, 6.4, 1.0, das heißt nach 40 Minuten war die Katalyse fast beendet. Vergleicht man diese Geschwindigkeiten mit den an einer palladinierten Röhre in Bikarbonatlösung erzielten: G=8.6, 9.6, 7.5 anfangs nach dem Ausglühen der Röhre und G=0.5, 0.3, 0.3, 0.3 später nach längerem Gebrauch der Röhre, so ergibt sich der Einfluß, den die Oberflächenvergrößerung ausübt, ohne weiteres.

Während die mit geglühtem Palladium bedeckte Röhre in Bicarbonatlösung nach öfterem Gebrauch ihre Wirksamkeit fast verliert, bleibt das feinschlammige Palladium auch nach oftmaliger Wiederholung des Versuches unverändert wirksam. Es rührt dies wohl daher (siehe weiter oben), daß auf der zusammenhängenden Palladiumoberfläche eine festhaftende, wenig reaktionsfähige Haut von Palladiumoxyd sich ansetzt, während an dem lockeren Palladiumschlamm eine solche nicht zustande kommen kann.

---

[1]) cf. C. Paal, B. 49, 560 [1916]; siehe auch C. Paal und A. Schwarz: Knallgaskatalyse mit kolloidalem Platin, J. pr. [2] 93, 106, und Ernst, Ph. Ch. 37, 448.

[2]) B. 48, 1585 [1915].

Sauerstoffbeladung wirkt deshalb bei der zusammenhängenden Palladiumoberfläche in Gegenwart von Bikarbonatlösung vermindernd, Wasserstoffbeladung merklich fördernd auf die nachfolgende Katalyse (siehe weiter oben). Dagegen macht sich dieser Einfluß bei dem Palladiumschlamm im umgekehrten Sinne geltend entsprechend dem früher über die Sauerstoffaktivierung Gesagten. Nach Wasserstoffbeladung wurde gefunden: G = 28.6 / 16.2, 9.4, 5.4, also eine Verminderung der Geschwindigkeit auf ungefähr die Hälfte des Wertes wie er nach der Sauerstoffbeladung sich zeigt.

Daß hier der Einfluß der Sauerstoffbeladung verhältnismäßig geringer ist, als bei der in der Gluthitze mit Palladium überzogenen Röhre in saurem Elektrolyten, kommt davon her, daß das fein verteilte Palladium naturgemäß reaktionsfähiger ist, als das geglühte Metall und demgemäß schneller das wirksame Sauerstoffpotential annimmt.

Setzt man dem fein verteilten Palladium noch Iridium zu, indem man in die Pipette 1 ccm einer 2-prozentigen Iridiumlösung gibt und durch längere Beladung mit Wasserstoff diese reduziert, so verschwindet der Einfluß der Vorbeladung mit Wasserstoff bezw. Sauerstoff nahezu, während die Geschwindigkeit einen Mittelwert von G = 40 annimmt. Dann aktiviert also der Kontakt auch den Sauerstoff während der Bestimmung innerhalb weniger Minuten.

Knallgas wird von diesem gemischten Kontakt bedeutend schneller katalysiert G = 63 als das Normalgas mit 25 % Sauerstoff, wie es ja auch das Massenwirkungsgesetz verlangt für den Fall, daß sowohl der Sauerstoff als auch der Wasserstoff genügend schnell aktiviert werden.

III. Versuche mit mehreren gleichzeitig anwesenden Katalysatoren.

Nach den Ergebnissen von Abschnitt I wird am feuchten Kontakt die Katalyse betrieben von der elektromotorischen Kraft der an der Oberfläche entwickelten Sauerstoff-Wasserstoff-Ketten. Würden die hierzu gehörigen Sauerstoff- und Wasserstoffpole ihre den Gaskonzentrationen entsprechenden Höchstpotentiale erlangen und beibehalten, so müßte bei der außerordentlich geringen Entfernung zwischen den einzelnen Polen der Umsatz mit sehr großer [1]) Geschwindigkeit verlaufen und zudem nach einem für das Knallgaselement geltenden Satz unabhängig von der Natur des Elektrolyten sein, weil saure Reaktion das Sauerstoffpotential erhöht und das Wasserstoff-

[1]) Hiervon kann man sich schon im Hinblick auf die Geschwindigkeit, mit der fein verteiltes Palladium nach dem Vorhergehenden wirkt, überzeugen.

potential erniedrigt, alkalische Reaktion das Sauerstoffpotential erniedrigt und das Wasserstoffpotential erhöht, also der an der einzelnen Elektrode jeweils günstige Einfluß durch den ungünstigen Einfluß an der entgegengesetzten Elektrode wieder ausgeglichen wird.

Die Höchstpotentiale können aber nur dann erhalten bleiben, wenn entsprechend dem Umsatz von Sauerstoff und Wasserstoff diese Stoffe aus dem Gasraume sofort wieder an den einzelnen Elektroden aufgenommen und aktiviert werden. Diese Bedingung für die Entfaltung und Erhaltung der Höchstgeschwindigkeit ist aber nach der am Knallgaselement gemachten vielseitigen Erfahrung bei dem Sauerstoff viel unvollkommener zu verwirklichen als bei dem Wasserstoff.

Zeitverbrauchend und damit zeitbestimmend sind demnach in erster Linie die bei der elektromotorischen Aktivierung des Sauerstoffs sich abspielenden Vorgänge. Daher rührt der Einfluß der voraufgehenden Sauerstoffbeladung und der Reaktion des Elektrolyten, worauf wir schon des öfteren aufmerksam machten.

In zweiter Linie und meist weniger auffällig machen sich die entsprechenden Verhältnisse bei der elektromotorischen Aktivierung des Wasserstoffs geltend; doch müssen, wie die Verzögerung der Katalyse von reinem Knallgas gegenüber dem Normalgas gezeigt hat, auch für den Wasserstoff die günstigsten Bedingungen ausgesucht werden, um die elektromotorische Kraft des ganzen Systems und damit die Geschwindigkeit der Katalyse auf das Höchstmaß zu bringen.

Dies ist an einer Metallfläche nicht möglich, weil Wasserstoff und Sauerstoff so verschiedenartige Elemente sind, daß ein und dasselbe Metall im selben Zustande nicht beiden in bester Weise entsprechen kann. Es ist deshalb zu erwarten, daß man die größten Geschwindigkeiten erreichen wird, wenn man den für Sauerstoff besten Aktivator kombiniert mit dem für Wasserstoff geeignetsten.

Diesem Ziele sind wir nahe gekommen durch die folgende Zusammenstellung.

Eine durch Eintauchen in Palladiumchlorürlösung und Glühen mit Palladium überzogene Marquardtsche Röhre wurde mit einer Lösung von 5 g Natriumbicarbonat in 300 ccm Wasser bedeckt und durch die Capillare der Pipette mit 2 ccm einer 1-prozentigen Palladiumchlorürlösung versetzt. Durch Sättigen mit Wasserstoff wurde letztere reduziert und so fein verteiltes Palladium möglichst auf dem Metall der Röhre niedergeschlagen. Hier sind also zwei nach dem Vorausgehenden verschieden wirkende Katalysatoren, nämlich zusammenhängendes, geglühtes Palladium und lockeres, voluminöses Palladium kombiniert.

Die Wirkung ist überraschend gut; denn bei 100 ccm Anfangsvolumen von dem Normalgas werden in je 10 aufeinander folgenden Minuten katalysiert:

Nach Sauerstoffbeladung: 66.9, 6.4, 3.6, 2.0, so daß nach 40 Min. der gesamte Sauerstoff sich mit dem Wasserstoff vereinigt hatte.

Nach Wasserstoffbeladung: 33.0, 19.6, 10.6, 6.4.

Eine Röhre ohne metallische Oberfläche gibt bei derselben Menge Palladiumchlorür und denselben sonstigen Bedingungen nur die Geschwindigkeiten:

Nach Sauerstoffbeladung: 4.2, 3.8, 3.8, 3.8.

Nach Wasserstoffbeladung: 2.6, 2.8, 3.0.

Auch das Aufbringen viel größerer Mengen von lockerem Palladium auf der nicht metallisierten Röhre, wie man es durch Eintauchen in Palladiumchlorürlösung, Trocknen bei 90° und darauf folgende Behandlung mit Wasserstoff in der mit Natriumbicarbonatlösung gefüllten Pipette erreicht, gibt nach Sauerstoffbeladung nur Geschwindigkeiten von 17—18, nach Wasserstoffbeladung solche von 10 ccm in 10 Minuten.

Ist die Röhre zwar mit metallischem, geglühtem Palladium bedeckt aber ohne die Gegenwart von fein verteiltem, reduziertem Palladium in derselben Pipette mit Bicarbonatlösung tätig, so sind die Geschwindigkeiten bei wiederholtem Gebrauch:

Nach Sauerstoffbeladung: 0.5, 0.3, 0.3.

Die Vereinigung zweier, in Gegenwart von Bicarbonatlösung an sich nur langsam auf Knallgasgemische wirkender Katalysatoren, nämlich metallisch geglühtes und lockeres reduziertes Palladium in der eben beschriebenen Anordnung, liefert, wie ersichtlich ist, eine Gesamtwirkung, die weit über das Produkt der Einzelwirkungen hinausgeht. Sie übertrifft sogar die von lockerem schlammigem Palladium bei noch viel größerer Ausbreitung (auf Glasscherben siehe weiter oben) allein hervorgebrachte Wirkung.

Nach dem früher Gesagten ist dies wohl erklärlich:

Das fein verteilte schlammige Palladium ist imstande, den Sauerstoff schnell zu aktivieren. Dies folgt aus dem oben ersichtlichen, vergleichsweise [1]) mäßigen Einfluß, den vorhergehende Sauerstoffbeladung ausübt. In dem Maße aber, wie es sich, wahrscheinlich unter Oxydbildung, auf die Sauerstoffaktivierung einstellt, wird es weniger fähig zur Wasserstoffaktivierung. Diese übernimmt in unserer Kom-

[1]) Gegenüber dem Einfluß, den die Sauerstoffbeladung auf Palladium in saurer Flüssigkeit ausübt.

bination die mit dem Palladiumschlamm in Berührung stehende metallisch palladinierte Röhre.

Dadurch wird in dem die Geschwindigkeit hervorbringenden Produkt: Sauerstoffwirkung $\times$ Wasserstoffwirkung jedem der beiden Faktoren ein angemessener Wert erteilt, so daß das Produkt sich einem oberen Grenzwert nähert.

Wird einer der Faktoren sehr klein, so kann der andere doch nicht über einen begrenzten Wert hinaus wachsen, und deshalb wird das Produkt kleiner und kann sich dem Nullwert nähern, wenn einer der Faktoren verschwindend klein wird.

Daß durch einseitige Förderung des einen Faktors, z. B. der Sauerstoffwirkung, die Reaktionsgeschwindigkeit geschädigt wird, zeigt die früher[1]) beschriebene Kombination mit platinierten Röhren und 0.05 g Palladiumchlorür, 0.02 g Osmiumtetroxyd, 5 g Natriumbicarbonat auf 250 ccm Wasser, in der trotz der mehr als doppelt so großen Menge Palladium höchstens Geschwindigkeiten von 11.5 ccm in 10 Minuten erreicht wurden.

Hier tritt durch die oxydationsbeschleunigende Wirkung des Osmiumoxydes die Aktivierung des Sauerstoffs zuungunsten der Aktivierung des Wasserstoffs ganz einseitig in den Vordergrund. Das unter der oxydierenden Wirkung des Osmiumtetroxydes gebildete Palladiumoxyd bedeckt den wohl auch oxydierten Platinkontakt, und für den Wasserstoff bleibt zu wenig für seine Aktivierung geeignete Oberfläche mehr übrig. Deshalb wirkt hier auch vorausgehende Wasserstoffbeladung beschleunigend, vorausgehende Sauerstoffbeladung aber verzögernd auf die nachfolgende Katalyse.

Andere Kombinationen von lockerem, durch Wasserstoff reduziertem Palladium mit geglühten Metallen in Gegenwart von Natriumbicarbonatlösung stehen an Wirksamkeit hinter der vorhin beschriebenen: Palladium locker — Palladium geglüht, bedeutend zurück. So liefert z. B. Palladium locker — Platin geglüht als anfängliche Höchstwerte G = 27.4, 17.4, 12.2, 7.8 — nach Wasserstoffbeladung, die bei längerem Gebrauch dieses Kontaktes auf G = 1.6, 3.0, 3.0 herabsinken und G = 17.9, 13.2, 11.0, 8.6 — nach Sauerstoffbeladung, die später auf G = 7.0. 5.8, 4.8, 4.6 abnehmen.

Nach dem Sinne, in dem Wasserstoff- bezw. Sauerstoffbeladung wirken, überwiegt hier anfangs die Fähigkeit, den Sauerstoff zu akti-

---

[1]) B. 48, 1591 [1915]. Damals war die Bedeutung der einzelnen Faktoren noch nicht erkannt. Zu berichtigen ist hier eine sinnstörende Ausdrucksweise: es soll nämlich statt »wie es im allgemeinen auch das Massenwirkungsgesetz verlangt« heißen: »als es im allgemeinen das Massenwirkungsgesetz verlangt.«

vieren, später nimmt diese so sehr ab, daß man dem Mangel durch Sauerstoffbeladung abhelfen muß. Es hängt dies damit zusammen, daß erfahrungsgemäß an frisch ausgeglühtem Platin der Sauerstoff viel wirksamer ist als an gebrauchtem. Hat die platinierte Röhre ihre sauerstoffaktivierende Wirkung größtenteils eingebüßt, so bessert erneuter Zusatz von Palladiumchlorür, also schließlich von lockerem Palladium, die Gesamtwirkung nicht mehr wesentlich.

Die Kombination: Palladium locker — Gold-Palladium-Legierung geglüht ist anfangs weniger wirksam als die vorausgehende und gibt G = 20.7, 15.9, 11.2, 7.4 — nach Wasserstoffbeladung, die später auf 0.8, 2.0, 3.8, 5.0, 5.8, 5.8 herabsinkt, wobei das von 10 zu 10 Minuten beobachtete Ansteigen zeigt, daß der öfters gebrauchte Kontakt in dieser Zeit den Sauerstoff zunehmend schneller aktiviert.

Nach Sauerstoffbeladung bleibt G = 11.8, 10.6, 9.8, 8.4 für eine lange Reihe von Bestimmungen merklich konstant.

Hier wie in allen bisher untersuchten Fällen betragen die bei mehrtägiger Beladung mit reinem Wasserstoff oder Sauerstoff aufgenommenen Mengen dieser Stoffe nur 7—8 ccm, sind also zu gering, als daß man annehmen dürfte, die Katalyse beschränke sich auf die Reaktion zwischen dem schon vorher aufgenommenen Sauerstoff bezw. Wasserstoff mit dem Wasserstoff bezw. Sauerstoff des Gasgemisches. Es wird vielmehr, wie schon eingangs hervorgehoben wurde, durch die der Bestimmung vorausgehende Beladung mit dem Einzelgas die Fähigkeit des Kontaktes, dieses Gas während der Bestimmung zu aktivieren, gehoben.

Wenn man in diesen Kombinationen das in der Pipette durch den Wasserstoff aus dem Palladiumchlorür-Bicarbonatprodukt reduzierte Palladium ersetzt durch das aus Palladiumchlorür mittels Ameisensäure erhaltene Pulver, so sind die Wirkungen weit geringer, auch wenn man dafür sorgt, daß dieses Pulver möglichst vollständig an der metallisierten Röhre haften bleibt, z. B. in der Weise verfährt, daß die metallisierte Röhre mit Palladiumchlorürlösung getränkt, bei 100° getrocknet und dann mit Ameisensäure bei 100° reduziert wird.

Diese viel geringere Leistungsfähigkeit des mittels Ameisensäure reduzierten Palladiumpulvers gegenüber dem in der Bicarbonatlösung durch Wasserstoff reduzierten Palladiumschlamm ist insofern sehr störend, als dadurch die Verwendung der Kombinationen Palladium locker — Metall geglüht in der sonst wohl günstiger wirkenden sauren Lösung (siehe weiter am Anfang des experimentellen Teiles) ausgeschlossen wird. Denn der mit Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur reduzierte Palladiumschlamm verträgt zum Unterschied von

dem bei 100° mittels Ameisensäure reduzierten Palladiumpulver eine einigermaßen saure Reaktion des Elektrolyten gar nicht, weil er durch den Sauerstoff des Gasgemisches zu löslichem Salz oxydiert und dadurch dem Kontakt entzogen wird. So konnten wir durch Zusatz von Palladiumchlorür zu der in 1-prozentiger schwefelsaurer Lösung stehenden platinierten bezw. palladinierten Röhre oder durch Tränken einer solchen Röhre mit Palladiumchlorürlösung und Reduktion mittels Ameisensäure bei 100° keine nennswerten Verbesserungen erreichen.

Sehr gute Erfolge erzielten wir aber durch Zusatz von Platinchloridlösung zu den in saurer Lösung stehenden, geglüht metallischen Kontakten nach Sättigung mit Wasserstoff, wodurch das Platin als feiner Niederschlag auf dem Kontakt abgeschieden wurde.

So stieg z. B. die Geschwindigkeit von Palladium geglüht in 1-prozentiger Schwefelsäure durch diesen Zusatz von lockerem Platin von 20.8 ccm in 10 Minuten auf 43.7 nach Sauerstoffbeladung und von 3.5 auf 25.0 nach Wasserstoffbeladung, und dieses System bleibt anscheinend unbegrenzt lange wirksam.

Auch ein Zusatz von lockerem Iridium erwies sich unter solchen Bedingungen als dauernd sehr wirksam wohl deshalb, weil das Iridium ebenso wie das Platin auch im fein verteilten Zustande gegen Sauerstoff und Säure viel beständiger ist als das Palladium.

Aus diesem Grunde eignen sich diese Systeme besonders gut zu vergleichenden Messungen, und wir werden im Zusammenhang mit den Versuchen über den Einfluß der Sauerstoff-Wasserstoff-Konzentration an andrer Stelle darauf zurückkommen.

IV. Versuche mit den Platinmetall-Katalysatoren in Gegenwart von Sauerstoff übertragenden Stoffen.

Der naheliegende Gedanke, man könne die bisher nur aus Platinmetallen bestehenden Kontakte durch Zusatz von leicht oxydierbaren und leicht reduzierbaren Oxyden oder Salzen wirksamer machen, hat sich im allgemeinen als irrig erwiesen.

Allerdings kann man die Kombination Palladium locker — Platin geglüht in Bicarbonatflüssigkeit von ihrem Höchstwerte $G = 27.4$ (nach Wasserstoffbeladung) auf $G = 41$ steigern, wenn man 1 g Natriumvanadat zur Lösung gibt. Nach Sauerstoffbeladung zeigt diese Pipette $G = 20$, und das Maximum der Geschwindigkeit liegt bei der Zusammensetzung des Knallgases.

Während der Wasserstoffbeladung färbt sich die Flüssigkeit grün, und es werden 15.7 ccm H_2 aufgenommen; während der Sauerstoffbeladung wird die Flüssigkeit entfärbt und die äquivalente Menge

Sauerstoff = 7.9 ccm verbraucht — ein Zeichen dafür, daß das Vanadinat in umkehrbarer Weise reduziert und oxydiert wird.

Aus dem verzögernden Einfluß der Sauerstoffbeladung und dem fördernden Einfluß der Wasserstoffbeladung ist zu schließen, daß der Sauerstoff während der Bestimmung selbst genügend rasch aktiviert wird, nicht aber der Wasserstoff. Bei fortgesetztem Gebrauch nimmt die Wirksamkeit entschieden ab, so daß der Zusatz des Oxydationsvermittlers, nämlich des Vanadinates, keinen beträchtlichen Vorteil erkennen läßt.

Bei der bis jetzt am besten wirksamen Kombination Palladium locker — Palladium geglüht in Bicarbonatflüssigkeit sinkt die Höchstgeschwindigkeit von 67 ccm nach Sauerstoffbeladung auf 18.7 ccm, wogegen die Höchstgeschwindigkeit von 33 ccm nach Wasserstoffbeladung auf 39.3 ccm steigt, wenn man 1 g $NaVO_3$ zusetzt.

Also wirkt das Vanadinat auch hier in dem Sinne, daß es die Wirkung des Sauerstoffes beschleunigt, aber die des Wasserstoffes verzögert, indem das niedere grüne Oxyd viel schneller oxydiert wird, als das Vanadinat reduziert wird.

Bei längerem Gebrauch wird die mit Vanadinat versetzte Pipette im Gegensatz zu der diesen Zusatz nicht enthaltenden wenig wirksam und bei einer Geschwindigkeit von 10 ccm fast unempfindlich gegen den Einfluß der Vorbeladung.

Bei Bedeckung der Kontakte mit 1-prozentiger Schwefelsäure wirken Zusätze von 0.01 g OsO_2 oder 0.5 g Vanadinat, sowie beide zusammen nicht merklich auf die Geschwindigkeit der Katalyse, so daß allgemein kaum eine Aussicht dafür vorhanden ist, man könne durch Sauerstoffüberträger die Kontakte in ihrer Wirksamkeit steigern.

Dieses negative Ergebnis ist nach den Lehren der Elektrochemie wohl zu erwarten und bestätigt unsere Annahme, daß die Sauerstoff-Wasserstoff-Katalyse, wie wir sie hier beschrieben haben, im wesentlichen ein elektrochemischer Vorgang nach Art des Knallgaselementes ist.

Denn wenn diese Katalyse vom Oxydationspotential des Sauerstoffes einerseits und vom Reduktionspotential des Wasserstoffes andrerseits abhängt, so müssen Zusätze von leicht oxydierbaren bezw. leicht reduzierbaren Stoffen diese Potentiale und damit die treibende Kraft des Kontaktes herabsetzen, weil bekanntlich bei der Oxydation bezw. Reduktion des Zusatzes die freie Energie abnimmt.

Allerdings läßt sich diese Schädigung der Katalyse wenigstens teilweise ausgleichen durch den rein chemischen Vorgang der Reduktion des Sauerstoffes von seiten des niederen Oxydes und der Oxydation

des Wasserstoffes von seiten des höheren Oxydes, die aus dem Zusatz stammen. Aber diese chemische Katalyse ist hinsichtlich der Wasserstoffoxydation für sich allein unwirksam, da Vanadinat oder Osmiumtetroxyd ohne metallischen Kontakt weder in saurer noch in bicarbonat-neutraler Reaktion Knallgasgemische mit merklicher Geschwindigkeit umsetzen können; sie bedarf des Oxydations- oder des Reduktionspotentiales von Sauerstoff bezw. Wasserstoff am metallischen Kontakt, damit das betreffende wirksame niedere oder höhere Oxyd wieder hergestellt wird. Mit andern Worten muß hier der an sich rein chemische Vorgang der Sauerstoffübertragung doch durch das Oxydations- oder Reduktionspotential des metallischen Kontaktes betrieben werden, und diese Potentiale sind das eigentlich Wirksame bei solchen Katalysen.

Die Geschwindigkeit des Sauerstoff-Wasserstoff-Umsatzes erreicht ihren Höchstwert bei der Entfaltung der Höchstpotentiale von Sauerstoff und Wasserstoff an den metallischen Kontakten und dieser läßt sich, wie gezeigt worden ist, durch Zusätze von Sauerstoffüberträgern nicht steigern, wohl aber vermindern.

Schluß.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Katalyse von Sauerstoff-Wasserstoff-Gemischen an den mit wäßrigen Lösungen bedeckten Kontakten ein elektrochemischer Vorgang ist. Die geeigneten Stellen der Oberfläche werden durch die Gasbeladungen in Sauerstoff- bezw. Wasserstoff-Elektroden umgewandelt, und zwischen diesen spielt sich der Umsatz wie bei einer Groveschen Gaskette ab. An Metallflächen aus Platin, Iridium oder Palladium beansprucht die elektromotorische Betätigung des Sauerstoffes viel längere Zeit als die des Wasserstoffes und wirkt deshalb zeitbestimmend. Man kann diese Verzögerung größtenteils beheben, wenn man den Kontakt vorher mit Sauerstoff belädt.

Bei lediglich metallischen Flächen wirkt saure Reaktion der Flüssigkeit sehr viel besser als neutrale oder alkalische, weil durch die saure Reaktion das Oxydationspotential des Sauerstoffes gehoben wird.

Um das die Geschwindigkeit allgemein bedingende Produkt: Sauerstoffwirkung × Wasserstoffwirkung möglichst zu erhöhen, muß man kombinierte Kontakte anwenden. Unter diesen hat sich am brauchbarsten erwiesen metallisches Palladium im Verein mit geringen Mengen von feinst verteiltem Palladium in Gegenwart von Bicarbonatlösung.

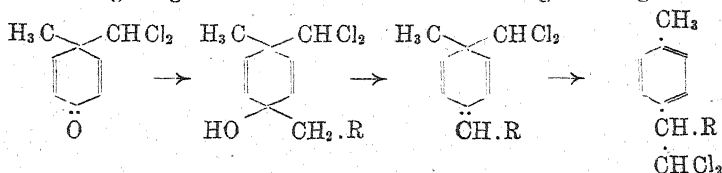
Zusätze von wasserstoffübertragenden Oxyden oder Salzen sind nicht förderlich, weil sie die Potentiale des Sauerstoffes bezw. des

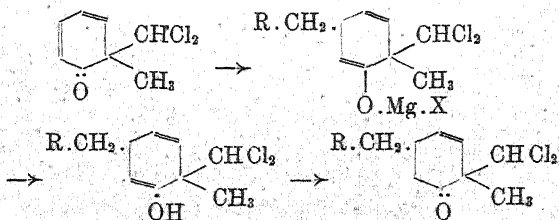
Wasserstoffes erniedrigen, ohne die dadurch verminderte Reaktionsgeschwindigkeit mittels des Umsatzes ihrer Reduktions- oder Oxydationsprodukte mit dem Sauerstoff bezw. Wasserstoff wieder ausgleichen zu können.

250. K. v. Auwers: Zur Kenntnis der aus Phenolen und Chloroform entstehenden hydroaromatischen Ketone und ihrer Umwandlungen.

(Eingegangen am 3. Oktober 1916.)

Aus den früheren Untersuchungen[1]) über die in der Überschrift genannten Körper hatte sich u. a. ergeben, daß diese Verbindungen je nach ihrer Zugehörigkeit zur *ortho*- oder *para*-Reihe gegen Grignardsches Reagens ein verschiedenes Verhalten zeigen. Die *ortho*-Derivate liefern in normaler Weise zunächst tertiäre Alkohole, die durch Wasserabspaltung in sog. Semibenzol-Derivate und weiter durch deren Umlagerung in echte aromatische Verbindungen übergehen:

H_3C, $CHCl_2$ / O → H_3C, $CHCl_2$ / HO, $CH_2.R$ → H_3C, $CHCl_2$ / CH.R → CH_3 / CH.R / $CHCl_2$

Dagegen lagern die Verbindungen der *ortho*-Reihe Magnesiumhalogenalkyl in der 1.4-Stellung an und werden dadurch in einfach-ungesättigte hydroaromatische Ketone verwandelt, aus denen verschiedene Reihen von weiteren Umwandlungsprodukten gewonnen werden können:

$CHCl_2$, CH_3 / O → $R.CH_2.$, $CHCl_2$, CH_3 / O.Mg.X
→ $R.CH_2.$, $CHCl_2$, CH_3 / OH → $R.CH_2.$, $CHCl_2$, CH_3 / O

Beide Reihen von Umsetzungen verlaufen in den bisher mitgeteilten Fällen sehr glatt, denn es entstehen im ersten Fall ausschließlich Carbinole und im zweiten ebenso einheitlich Ketone. Daß sich die Verbindungen der *ortho*-Reihe gegen bestimmte Magnesiumalkyl-

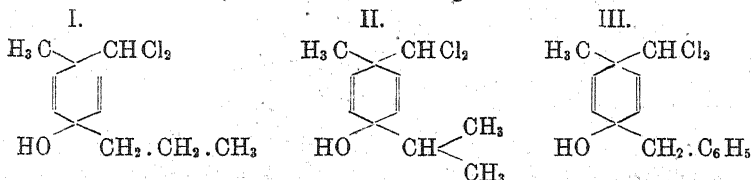
[1]) B. **35**, 465, 4207 [1902]; **36**, 1861, 3902 [1903]; **38**, 1693, 1697 [1905]; **39**, 3748 [1906]; A. **352**, 219, 273, 288 [1907]; B. **41**, 1790, 1816 [1908]; **42**, 2404 [1909]; **44**, 588, 788, 1595 [1911]; **48**, 1357, 1377 [1915].

oder -arylhaloide abweichend verhalten werden, ist nicht anzunehmen, da nach den Kohlerschen Untersuchungen über die Anlagerung von Grignardschem Reagens an ungesättigte Ketone die Bildung von Carbinolen am ehesten bei der Einwirkung von Magnesiumjod- oder -brommethyl zu erwarten wäre. Dagegen war es nicht ausgeschlossen, daß umgekehrt aus den Ketonen der *para*-Reihe in bestimmten Fällen neben den tertiären Alkoholen oder an deren Stelle, wie bei den *ortho*-Derivaten, einfach ungesättigte Ketone entstehen können.

Um dies zu prüfen, ließ man statt der bis dahin in der *para*-Reihe ausschließlich verwendeten Methyl- und Äthylverbindungen Magnesiumhalogenpropyl, -isopropyl und -benzyl auf das aus *p*-Kresol erhältliche 1-Methyl-1-dichlormethyl-[cyclo-hexadien-2.5-on-4] einwirken. In allen Fällen entstanden nach dem bekannten Schema Carbinole, also die Verbindungen:

I. H_3C, $CHCl_2$ / HO, $CH_2.CH_2.CH_3$

II. H_3C, $CHCl_2$ / HO, $CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}$

III. H_3C, $CHCl_2$ / HO, $CH_2.C_6H_5$

Aber während im ersten und dritten Beispiel diese Alkohole anscheinend das alleinige primäre Reaktionsprodukt bildeten, wurden beim Arbeiten mit der Isopropylverbindung regelmäßig als Nebenprodukt nicht unbeträchtliche Mengen eines Ketons gewonnen.

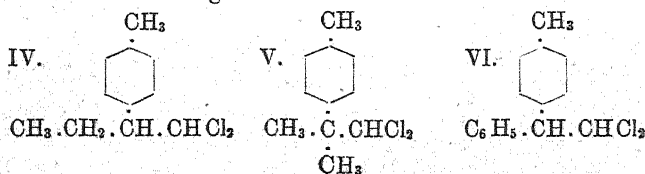
Die neuen Alkohole gleichen in ihren Eigenschaften den früher beschriebenen Gliedern dieser Körpergruppe[1]). Wie jene sind sie wenig beständig, doch ist der Grad ihrer Unbeständigkeit verschieden. Die Propylverbindung, eine gut krystallisierte Substanz vom Schmp. 79°, läßt sich ohne Schwierigkeit in annähernd quantitativer Ausbeute rein darstellen und kann einige Tage aufbewahrt werden; erst dann beginnt sie unter Abspaltung von Wasser zu zerfließen. Weit unbeständiger ist das isomere Isopropylderivat, das sich schon während der Aufarbeitung des ursprünglichen Reaktionsproduktes, auch bei niedriger Temperatur, weitgehend zu zersetzen pflegt und daher nicht in reinem Zustand isoliert werden konnte. Das benzylierte Carbinol steht in der Mitte und zeigt ein eigentümlich launisches Verhalten. Bei gleicher Art des Arbeitens erhält man nämlich bald diesen Alkohol in vorzüglicher Ausbeute und Reinheit, bald statt seiner das durch Wasserabspaltung entstandene Semibenzolderivat oder dessen aromatisches Umwandlungsprodukt. Dies geschieht mitunter auch, wenn man bei allen Operationen jede Temperaturerhöhung sorgfältig vermeidet, wäh-

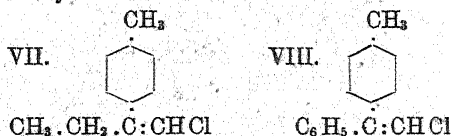
[1]) Vergl. besonders A. **352**, 229 ff. [1907].

rend umgekehrt das reine Carbinol bis zum Schmelzen erhitzt werden kann, ohne sofort Wasser zu verlieren. Die Haltbarkeit dieses Alkohols hängt also offenbar von Zufälligkeiten ab, die man nicht in der Hand hat, ähnlich, wie dies schon früher mehrfach bei derartigen Körpern beobachtet worden ist[1]).

Die Erkennung dieser Verhältnisse bei dem benzylierten Carbinol wurde dadurch erschwert, daß dieser Alkohol und das aus ihm entstehende zweifach gechlorte Phenyl-*p*-tolyl-methan zufällig bei der gleichen Temperatur, 94—95°, schmelzen. Man kann jedoch beide Substanzen an der Krystallform und den Löslichkeitsverhältnissen sowie an ihrem Verhalten bei höherer Temperatur erkennen, denn das Carbinol ist nur in niedrigsiedendem Petroläther schwer löslich, krystallisiert in zarten Nädelchen und zersetzt sich bei höherer Temperatur, während das Chlorid auch vom Methylalkohol ziemlich schwer aufgenommen wird, flache Prismen bildet und beim Erhitzen oder bei der Einwirkung wasserentziehender Mittel sich nicht verändert.

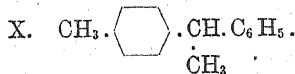
Das Auftreten isomerer Modifikationen, wie bei einzelnen niedrigeren Homologen, wurde bei den hier besprochenen Alkoholen nicht beobachtet.

Durch längeres mäßiges Erwärmen oder durch Schütteln mit Ameisensäure werden die hydroaromatischen Alkohole in die zugehörigen Semibenzol-Derivate verwandelt. Da diese Körper sehr labil sind und sich nur schwer vollkommen rein herstellen lassen, verwandelte man die Rohprodukte gleich durch stärkeres Erhitzen in die isomeren aromatischen Chloride, die durch Destillation im Vakuum gereinigt werden konnten. Von den drei auf diese Weise gewonnenen Verbindungen:

sind die beiden ersten (IV und V) farblose Öle, während die Substanz VI fest ist und, wie schon bemerkt, bei 94—95° schmilzt.

Durch kochendes alkoholisches Kali werden die Körper IV und VI in die Styrol-Derivate VII und VIII:

[1]) Vergl. z. B. B. 44, 1596 f. [1911].

verwandelt, während das gechlorte *tert.*-Butyltoluol von der Lauge kaum angegriffen wird. Das äthylierte Styrol (VII) ist ölig, das phenylierte (VIII) schmilzt bei 79—80°. Die Konstitution dieser Körper ergab sich aus ihrem Verhalten gegen Kaliumpermanganat, durch das sie zum Äthyl- und Phenyl-*p*-tolyl-keton oxydiert wurden.

Durch Reduktion mit Natrium und Alkohol oder feuchtem Äther gewann man aus den aromatischen Dichloriden V und VI das bereits bekannte *p-tert.*-Butyl-toluol (IX) und das *as.*-Phenyl-*p*-tolyl-äthan (X), ein farbloses Öl vom $Sdp._{14} = 154—156°$.

IX. $CH_3.C_6H_4.C(CH_3)_3$ X. $CH_3.C_6H_4.CH(CH_3).C_6H_5$.

Von den meisten der erwähnten Körper, soweit sie flüssig waren, wurden neben anderen Konstanten auch die molekulare Refraktion und Dispersion bestimmt. Bei den aromatischen Kohlenwasserstoffen mit gesättigten Seitenketten und deren Chlorderivaten wurden dabei Werte gefunden, die mit früheren Beobachtungen an ähnlichen Benzolderivaten im Einklang stehen, d. h. es ergaben sich geringe Exaltationen des spezifischen Brechungsvermögens und mäßige des spezifischen Zerstreuungsvermögens.

Stärkere Exaltationen wurden beim 4-Methyl-α-äthyl-β-chlorstyrol und beim Äthyl-*p*-tolyl-keton festgestellt. Zur Bewertung der gefundenen Zahlen diene die folgende Zusammenstellung der EΣ-Werte dieser und verwandter Verbindungen.

	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta-\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma-\Sigma_\alpha$
$CH_3.C_6H_4.CH:CHCl$	+ 1.57	+ 1.69	+ 58 %	+ 66 %
$CH_3.C_6H_4.C(CH_3):CHCl$	+ 0.82	+ 0.80	+ 28 %	+ 31 %
$CH_3.C_6H_4.C(C_2H_5):CHCl$	+ 0.53	+ 0.56	+ 30 %	+ 33 %
$CH_3.C_6H_4.CH=O$	+ 1.35	+ 1.44	+ 56 %	+ 63 %
$CH_3.C_6H_4.C(CH_3)=O$	+ 0.95	+ 1.01	+ 42 %	+ 47 %
$CH_3.C_6H_4.C(C_2H_5)=O$	+ 0.81	+ 0.85	+ 38 %	+ 42 %
$C_6H_5.C(C_2H_5)=O$	+ 0.43	+ 0.48	+ 29 %	+ 31 %

Man sieht, daß in beiden Verbindungen das *α*-ständige Äthyl, das als störender Substituent in eine Konjugation eingetreten ist, in bekannter Weise die Exaltationen der Stammsubstanzen herabdrückt, und zwar im allgemeinen noch etwas stärker als ein an gleicher Stelle befindliches Methyl. Ebenso deutlich läßt umgekehrt ein Vergleich des Äthyl-*p*-tolyl-ketons mit dem Äthyl-phenyl-keton den erhöhenden Einfluß des *para*-ständigen Methyls erkennen. Die neu untersuchten Körper ordnen sich somit in ihren spektrochemischen Eigenschaften vollkommen den früher[1]) dargelegten Gesetzmäßigkeiten unter.

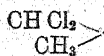
Das Chlorid (V), das als Endprodukt aus dem zweifach ungesättigten hydroaromatischen Keton und Magnesiumisopropylhaloid gewonnen wird, ist oben als ein Dichlorderivat des *p*-*tert.*-Butyltoluols aufgefaßt worden, weil diese Verbindung bei jener Reaktionsfolge nach Analogien zu erwarten ist, und weil bei ihrer Reduktion unzweifelhaft *tert.*-Butyltoluol entsteht. Aller Wahrscheinlichkeit nach ist aber jenes Chlorid bei sämtlichen Versuchen nicht in reinem Zustand erhalten worden, sondern vermischt mit einem isomeren Körper.

Dafür sprach schon der Siedepunkt der Substanz, der auch dann unscharf blieb, wenn man das als Nebenprodukt entstandene und dem Chlorid beigemengte Keton zuvor nach Möglichkeit in Form seines Semicarbazons entfernt hatte.

Ferner ließ sich das durch Reduktion aus dem Chlorid erhaltene Butyltoluol weit weniger glatt in sein Dinitroderivat überführen als ein Vergleichspräparat aus Toluol und *tert.*-Butylchlorid, war also vermutlich durch einen Kohlenwasserstoff von ähnlichen physikalischen Eigenschaften verunreinigt.

Vor allem aber ließ das Verhalten des Chlorids gegen eiskalte konzentrierte Schwefelsäure an seiner Einheitlichkeit zweifeln. Hierbei entstand nämlich neben andern Stoffen in beträchtlicher Menge ein Aldehyd, der nicht der dem Chlorid entsprechende Dimethyl-*p*-tolyl-acetaldehyd, $CH_3.C_6H_4.C(CH_3)_2.CHO$, sondern ein Isomeres von andersartiger Konstitution war.

Der aus seinem Semicarbazon — Schmp. ca. 207° — wieder abgeschiedene Aldehyd siedete unter 14 mm Druck bei 122—123° und besaß einen sehr angenehmen Blütenduft, wie er den Körpern, die zur Gruppe des Phenyl-acetaldehyds gehören, vielfach eigen ist. Aber schon der hohe Schmelzpunkt des Semicarbazons machte es wahrscheinlich, daß die Aldehydgruppe der Verbindung an den Kern gebunden sei, denn die Schmelzpunkte der Semicarbazone von sub-

[1]) Auwers, B. 45, 2764 [1912].

stituierten Benzaldehyden pflegen über 200° zu liegen, während die Semicarbazone der Phenyl-acetaldehyde und ähnlicher Verbindungen mit einer nicht am Kern haftenden Aldehydgruppe in der Regel erheblich tiefer schmelzen.

Daß in der Tat der Aldehyd ein Homologes des Benzaldehyds war, ergab dann unzweifelhaft die Bestimmung seiner Mol-Refraktion und -Dispersion. Aus den Beobachtungen berechneten sich nämlich folgende Werte für die »spezifischen« Exaltationen:

$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
+ 1.25	+ 1.31	+ 58 %	+ 64 %

Der Körper mußte danach eine »aktive« Konjugation zwischen Aldehydgruppe und Kern besitzen, denn einem Abkömmling des Phenyl-acetaldehyds, dem ein solches konjugiertes System fehlt, kommen nur die üblichen geringen Exaltationen der gewöhnlichen Benzolderivate zu.

Bestätigt wurden diese Schlüsse durch das chemische Verhalten der Verbindung. Wie andere echt aromatische Aldehyde oxydierte sich die Substanz beim Stehen an der Luft freiwillig zu einer Säure. Hierbei verwandelte sich das ursprüngliche Öl in schöne, glasglänzende, durchsichtige Rhomben. Die Säure schmolz bei 91—92°; dagegen liegt der Schmelzpunkt der *p*-Tolyl-dimethyl-essigsäure, $CH_3.C_6H_4.C(CH_3)_2.CO_2H$, nach Wallach[1]) bei 72°, nach Rupe und Bürgin[2]) bei 70—71°. Auch konnte an einer von Hrn. Rupe freundlichst zur Verfügung gestellten Probe dieser Verbindung durch unmittelbaren Vergleich die Verschiedenheit der beiden Säuren festgestellt werden.

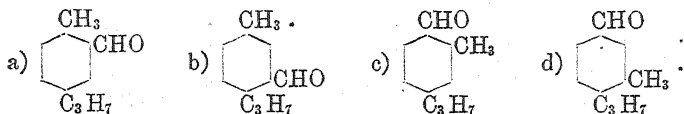
Daß aus einem Chlorid von der Formel $CH_3.C_6H_4.C(CH_3)_2.CHCl_2$ bei der Einwirkung kalter Schwefelsäure durch eine molekulare Umlagerung eine Substanz mit kernständiger Aldehydgruppe hervorgehen könnte, ist nicht wahrscheinlich. Die Entstehung jenes Aldehyds spricht demnach dafür, daß jenem Chlorid ein Isomeres beigemengt ist, in dem die Gruppe $CHCl_2$ an den Kern gebunden ist, und daraus würde weiter zu folgern sein, daß sich der Übergang des Semibenzolderivates, $\frac{CHCl_2}{CH_3}\!>\!C_6H_4\!:\!C\!<\!\frac{CH_3}{CH_3}$, in ein aromatisches Chlorid in verschiedener Weise vollzieht. In einem Teile der Moleküle wandert, wie in ähnlichen Fällen, die Gruppe $CHCl_2$ in die *para*-ständige Seitenkette. Dies führt zur Bildung des Chlorids, das bei der Reduktion das *tert.*-Butyl-toluol liefert. In einem andern Teil der Moleküle tritt dagegen diese Gruppe oder das benachbarte Methyl in den

---

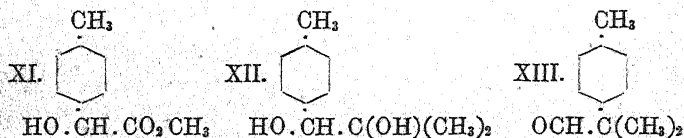
[1]) C. 1889, II, 1047. [2]) B. 44, 1223 [1911].

Kern ein, und es entsteht ein Chlorid, das durch Schwefelsäure in einen homologen Benzaldehyd verwandelt wird.

Danach kämen für den besprochenen Aldehyd folgende vier Formeln in Betracht:

a) CH_3, CHO, C_3H_7 b) CH_3, CHO, C_3H_7 c) CHO, CH_3, C_3H_7 d) CHO, CH_3, C_3H_7

Eine sichere Auswahl unter ihnen läßt sich zurzeit noch nicht treffen, doch wird der Aldehyd höchstwahrscheinlich der Formel c) oder d) entsprechen. Die oben mitgeteilten spektrochemischen Exaltationen sind nämlich so hoch, wie man sie nach den bisherigen Beobachtungen nur bei solchen Homologen des Benzaldehyds findet, die in *para*-Stellung zur Aldehydgruppe ein Alkyl besitzen[1]. Ferner ist früher in einer Reihe von Fällen festgestellt worden, daß bei den Umlagerungen der hydroaromatischen Verbindungen mit der *gem.*-Gruppe $C<^{CHCl_2}_{CH_3}$ entweder das gechlorte Radikal in die Seitenkette, oder das nicht-gechlorte Methyl in den Kern wandert[2]. Eine Verschiebung des Radikals $CHCl_2$ in den Kern ist bis jetzt noch nicht beobachtet worden.

Versuche, die Konstitution des Aldehyds eindeutig zu bestimmen, wurden nicht angestellt, da diese Frage kein sonderliches Interesse bot.

Dagegen stellte man den Dimethyl-*p*-tolyl-acetaldehyd dar, um seine Eigenschaften mit denen des statt seiner erhaltenen Aldehyds vergleichen zu können. Bei der Synthese, deren Gang durch die Formeln:

bezeichnet ist, folgte man den Vorschriften, die Tiffeneau und Dorlencourt[3] für die Darstellung des Dimethyl-phenyl-acetaldehyds gegeben haben, und erhielt die einzelnen Produkte glatt und in guter Ausbeute. Der Methylester der *p*-Methyl-mandelsäure (XI) schmilzt bei 48—50°, das 1.1-Dimethyl-2-*p*-tolyl-äthylenglykol

[1] Vergl. A. **408**, 216 [1915].
[2] B. **38**, 1693 [1905]; A. **352**, 240 [1907].
[3] A. ch. [8] **16**, 247 [1909].

(XII) bei 56.5—57.5°; der Aldehyd ist ein farbloses Öl, das unter 24 mm Druck bei 129° siedet. Sein Semicarbazon schmilzt bei 172°, sein Oxim bei 73—74°.

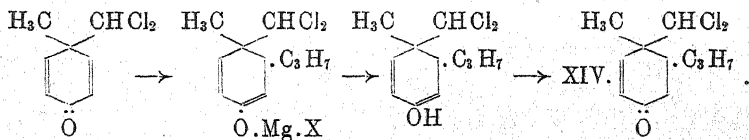
Brechungs- und Zerstreuungsvermögen des Körpers entsprechen denen eines mehrfach substituierten Benzols ohne aktive Konjugation, wie die folgende Zusammenstellung der EΣ-Werte zeigt:

$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$
+ 0.44	+ 0.44	+ 18 %	+ 20 %

Es bleibt noch das Keton zu besprechen, das neben dem Carbinol bei der Einwirkung von Magnesium-isopropylhaloid auf das gechlorte Dimethyl-cyclohexadienon entsteht.

Der Körper krystallisiert ausgezeichnet, schmilzt bei 84° und erweist seine Ketonnatur durch die Bildung eines Semicarbazons — Schmp. ca. 193° — und eines *p*-Nitro-phenylhydrazons — Schmp. 185°.

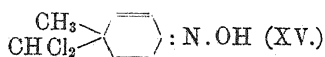
Nach den Kohlerschen Arbeiten und nach dem Verhalten der Dialkyl-cyclohexadienone der *ortho*-Reihe ist die Bildung des Ketons auf folgenden Prozeß zurückzuführen:

H_3C $CHCl_2$ (Ring, Ö) → H_3C $CHCl_2$ (Ring, $.C_3H_7$, O.Mg.X) → H_3C $CHCl_2$ (Ring, $.C_3H_7$, OH) → XIV. H_3C $CHCl_2$ (Ring, $.C_3H_7$, Ö).

Eine weitere Veränderung des Endproduktes, etwa durch eine Verschiebung der Doppelbindung und Wanderung des Methyls, ist nicht anzunehmen, da sie bei den Verbindungen der *ortho*-Reihe nicht stattfindet, und zudem die Doppelbindung sich bereits in der begünstigten Lage, d. h. in Nachbarschaft zum Carbonyl befindet.

Ein Versuch, dies letztere durch Darstellung eines Anlagerungsproduktes von Hydroxylamin experimentell zu beweisen, schlug allerdings fehl. Zwar bildete sich bei der Einwirkung von freiem Hydroxylamin auf das Keton eine andere Verbindung als bei der Umsetzung mit salzsaurem Hydroxylamin, aber beide Substanzen, die bei ca. 140° und 121° schmolzen, besaßen den Analysen zufolge die gleiche Zusammensetzung und waren durch Kondensation äquimolekularer Mengen der Ausgangsmaterialien unter Austritt von Wasser entstanden. Es lagen somit vermutlich zwei stereoisomere Oxime vor; eine Beobachtung, die bekanntlich bei cyclischen Ketonen unter ähnlichen Bedingungen schon vielfach gemacht worden ist.

Das Ausbleiben der Anlagerung von Hydroxylamin beweist nichts gegen die Nachbarschaft von Carbonyl und Doppelbindung, denn die

Regel, daß Körper mit dem konjugierten System C=C—C=O Hydroxylamin addieren, gilt nicht ausnahmslos. Erwähnt sei bei dieser Gelegenheit, daß auch von dem zweifach ungesättigten hydroaromatischen Stammketon bisher nur ein normales Oxim:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CHCl_2 \end{matrix} > C_6H_4 : N.OH \quad (XV.)$$

erhalten worden ist, doch mag es dahingestellt bleiben, ob sich nicht vielleicht unter anderen Bedingungen auch Anlagerungsprodukte gewinnen lassen.

Bringt man das propylierte Keton mit Benzaldehyd und Alkali zusammen, so bildet sich ein Gemisch von einem Öl, in dem das normale Monobenzal-Derivat zu vermuten ist, und einer gut krystallisierten Substanz vom Schmp. 173°. Diese ist aus 1 Molekül Keton und 2 Molekülen Benzaldehyd unter Austritt von einem Molekül Wasser entstanden, stellt also ein Kondensations- und Additions-Produkt vor. Ein Beweis für die angenommene Konstitution des Ketons kann jedoch in der Bildung dieses Körpers nicht erblickt werden, da man nach den Forschungen Wallachs derartige abnorme Benzalverbindungen aus recht verschiedenartigen Ketonen erhält, und überdies die Struktur dieser Substanzen noch nicht mit Sicherheit aufgeklärt ist.

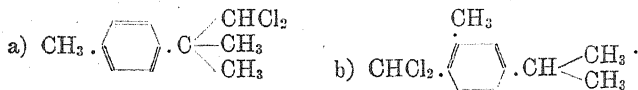
Daß im Molekül des Ketons die Gruppe $-CO.CH_2-$ enthalten ist, beweist seine Fähigkeit, mit Amylformiat und Natrium ein Oxymethylen-Derivat zu liefern, dessen Bildung durch die Violettfärbung mit Eisenchlorid erkannt wurde.

Ferner wurde die Doppelbindung im Keton durch Anlagerung von 1 Molekül Brom nachgewiesen. Dieses Bromid schmilzt bei 139—141°.

Nach alledem liegt kein Grund vor, an der Konstitution, die man dem Keton nach seiner Bildungsweise zuzuschreiben hat, zu zweifeln, wenn auch kein strenger Beweis für sie erbracht worden ist.

Die im Vorstehenden skizzierten Versuche haben auf der einen Seite gezeigt, daß die Beobachtungen, die früher über Entstehung und Eigenschaften von Semibenzol-Derivaten der *para*-Reihe mitgeteilt wurden, auch für höhere Homologe aus dieser Körpergruppe zutreffen, soweit zur Herstellung dieser Substanzen Magnesiumhalogenalkyle mit primären Radikalen dienen. Verwendet man dagegen Grignardsche Reagenzien mit sekundären Radikalen, so treten Abweichungen von zweierlei Art auf. Erstens macht sich bei der Kondensation der Magnesiumverbindungen mit den ungesättigten Ketonen die größere Neigung der Radikale mit verzweigter Kette zur Anlagerung in der 1.4-Stellung geltend, so daß es neben der normalen Bildung von zwei-

fach ungesättigten Carbinolen zur Entstehung von einfach ungesättigten Ketonen kommt. Zweitens aber scheint bei den Semibenzolderivaten von der Form $\begin{matrix}CH_3\\CHCl_2\end{matrix}\!>\!\langle\quad\rangle\!:\!C\!<\!\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}$, ein gewisser Widerstand gegen die Bildung des nach Analogien allein zu erwartenden Umlagerungsproduktes a) mit tertiärem Radikal zu bestehen, so daß neben diesem mehr oder weniger von einem trisubstituierten Benzolderivat, etwa b), entsteht:

$$\text{a)}\ CH_3.\langle\quad\rangle.C\begin{matrix}\diagup CHCl_2\\ -CH_3\\ \diagdown CH_3\end{matrix} \qquad \text{b)}\ CHCl_2.\overset{CH_3}{\langle\quad\rangle}.CH\!<\!\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}.$$

Vermutlich wird das Mengenverhältnis im einzelnen von der Natur der verschiedenen Radikale abhängen, doch dürfte es kaum lohnen, dies näher zu erforschen.

Ein Teil dieser Versuche ist bereits vor mehreren Jahren von Hrn. E. Lange[1]) ausgeführt worden; bei der Weiterführung und dem Abschluß hat mich Hr. Dr. R. Hinterseber mit großem Eifer unterstützt, wofür ich ihm herzlich danke.

Experimentelles.

1-Methyl-1-dichlormethyl-4-n-propyl-[cyclohexadien-2.5-ol-4] (I).

Zur Erzielung guter Ausbeuten empfiehlt es sich, wie in ähnlichen Fällen, das hydroaromatische chlorierte Keton mit etwa dem Doppelten der berechneten Menge Magnesiumpropylbromid oder -jodid zu behandeln[2]) und das Magnesium vor dem Zusatz des Halogenpropyls mit Jodmethyl anzuätzen[3]).

Beispielsweise kamen folgende Mengenverhältnisse zur Anwendung:

I. 2.5 g Magnesium, 16 g Propyljodid und 8 g Keton.

II. 6.2 g Magnesium, 30 g Propylbromid und 20 g Keton.

Nach der üblichen Aufarbeitung des Reaktionsproduktes wurde die gut getrocknete ätherische Lösung unter vermindertem Druck eingedampft. Dabei schied sich der größte Teil des Carbinols krystallinisch ab; der Rest konnte aus der Mutterlauge durch Impfen und Verreiben mit Petroläther gewonnen werden. Die Ausbeute an Rohprodukt blieb wenig hinter der theoretischen zurück. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus niedrig siedendem Petroläther war der Körper rein.

Schöne, weiße Prismen vom Schmp. 79°. In den meisten organischen Mitteln leicht löslich.

---

[1]) Inaug.-Dissertat., Greifswald 1913.

[2]) Vergl. B. 38, 1705 [1905]. [3]) Vergl. B. 42, 2415 [1909].

0.1703 g Sbst.: 0.2102 g AgCl.

$C_{11}H_{16}OCl_2$. Ber. Cl 30.2. Gef. Cl 30.5.

1-Dichlor-2-p-tolyl-butan (IV).

Als der eben beschriebene Alkohol langsam im Schwefelsäurebad erwärmt wurde, begann bei 115° ein in die Schmelze eingetauchtes Thermometer rasch zu steigen; gleichzeitig ließen die eintretende Verfärbung und ein knatterndes Geräusch erkennen, daß die Wasserabspaltung und Umlagerung vor sich ging. Man erhitzte vorsichtig weiter, bis die Temperatur des Bades auf 145° gestiegen und keine weitere Veränderung der Substanz zu bemerken war. Salzsäure wurde bei der Reaktion nicht abgespalten.

Das dunkelrote Umwandlungsprodukt ging bei der ersten Destillation zum größten Teil bei 133—134° unter 14 mm Druck über. Bei der zweiten Destillation siedete dieser Teil unter 15 mm Druck konstant bei 134° und stellte ein farbloses Öl dar.

0.1890 g Sbst.: 0.2498 g AgCl.

$C_{11}H_{14}Cl_2$. Ber. Cl 32.7. Gef. Cl 32.7.

$d_4^{19.8} = 1.1117$. — $d_4^{20} = 0.112$. — $n_\alpha = 1.52404$, $n_D = 1.52827$, $n_\beta = 1.53900$, $n_\gamma = 1.54787$[1] bei 19.8°. — $n_D^{20} = 1.5282$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{11}H_{14}Cl_2$ $\overline{3}$ (217.0)	58.76	59.13	1.22	1.96
Gef.	59.73	60.13	1.42	2.26
EM	+0.97	+1.00	+0.20	+0.30
EΣ	**+0.45**	**+0.46**	**+16%**	**+15%**

4-Methyl-α-äthyl-β-chlor-styrol (VII).

15 g des aromatischen Dichlorids wurden mit der gleichen Menge Ätzkali in 180 g absoluten Alkohols 8 Stunden gekocht. Als das Filtrat vom abgeschiedenen Chlorkalium nach Zusatz von 1 g Kali weiter gekocht wurde, schied sich kein Salz mehr ab. Darauf destillierte man den größten Teil des Alkohols ab, trieb das Styrol mit Wasserdampf über, trocknete die ätherische Lösung über Chlorcalcium und rektifizierte die Substanz im Vakuum.

Farbloses Öl, das unter 15 mm Druck bei 117—118° siedet.

I. 0.1948 g Sbst.: 0.1557 g AgCl. — II. 0.2100 g Sbst.: 0.1682 g AgCl.

$C_{11}H_{13}Cl$. Ber. Cl 19.6. Gef. Cl 19.8, 19.8.

$d_4^{20.0} = 1.0361$; daraus $d_4^{19.85} = 1.0362$. — $n_\alpha = 1.53639$, $n_D = 1.54177$, $n_\beta = 1.55548$, $n_\gamma = 1.56777$ bei 19.85°. — $n_D^{20} = 1.5417$.

---

[1]) Die Linie H_γ konnte nicht ganz sicher abgelesen werden.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{11}H_{13}Cl|\overline{4}$ . .	53.42	53.80	1.23	1.97
Gef.	54.37	54.82	1.60	2.62
EM	+0.95	+1.02	+0.37	+0.65
EΣ	**+0.53**	**+0.56**	**+30%**	**+33%**

Zur Oxydation versetzte man 4 g des Styrols, die in 60 ccm wasserhaltigem Aceton gelöst waren, allmählich mit 4.8 g fein gepulvertem Kaliumpermanganat, blies das entstandene *p*-Tolyl-äthylketon mit Wasserdampf ab und rektifizierte es nach dem Trocknen über Chlorcalcium im Vakuum. Bei der dritten Destillation ging das Produkt, das nach der Beilsteinschen Probe noch eine Spur Chlor enthielt, konstant bei 113° unter 14 mm Druck über und lieferte ein Semicarbazon, das aus Methylalkohol in verwachsenen Nadeln krystallisierte und bei 187° schmolz.

Ein Vergleichspräparat aus Toluol und Propionylchlorid siedete unter 18 mm Druck bei 119—120° (Klages[1]): $Sdp._{24} = 125°$); sein Semicarbazon stimmte in jeder Beziehung mit dem anderen Präparat überein, auch hatte ein Gemisch beider den gleichen Schmelzpunkt.

An dem nach der Friedel-Craftsschen Methode gewonnenen Keton wurden die folgenden Konstanten bestimmt.

$d_4^{21.7} = 0.9883$. — $d_4^{20} = 0.990$; Klages: 0.983[2]). — $n_\alpha = 1.52170$, $n_D = 1.52692$, $n_\beta = 1.54041$, $n_\gamma = 1.55267$ bei 21.7°. — $n_D = 1.5277$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{10}H_{12}O|\overline{3}$ . .	44.48	44.79	0.99	1.59
Gef.	45.68	46.06	1.37	2.25
EM	+1.20	+1.27	+0.38	+0.66
EΣ	**+0.81**	**+0.85**	**+38%**	**+42%**

1-Methyl-1-dichlormethyl-4-benzyl-[cyclohexadien-2.5-ol-4] (III).

Bei der Darstellung dieses Alkohols verfuhr man wie oben für die Gewinnung des entsprechenden Propylderivates angegeben wurde, nur sorgte man dafür, daß die Umsetzung des Magnesiumbenzylchlorids mit dem Keton nicht zu heftig wurde, zersetzte das Reaktionsprodukt sofort mit Eiswasser und saugte zum Schluß den getrockneten Äther unter Durchleiten von Luft im Vakuum ab.

Angewandt wurden beispielsweise 1.4 g Magnesium, 6.3 g Benzylchlorid und 9.5 g Keton.

Zur Reinigung wurde der rohe Alkohol, der sich in guten Krystallen abzuscheiden pflegte, mehrfach mit Petroläther gewaschen und einmal aus siedendem Ligroin umkrystallisiert.

---

[1]) B. **35**, 2252 [1902]. [2]) Ber. aus $d_4^{14} = 0.988$.

Feine, weiße Nadeln vom Schmp. 94°. Leicht löslich in den meisten organischen Mitteln, schwer in Ligroin, fast unlöslich in niedrig siedendem Petroläther.

0.2245 g Sbst.: 0.5250 g CO_2, 0.1176 g H_2O. — 0.2184 g Sbst.: 0.5092 g CO_2, 0.1194 g H_2O. — 0.1573 g Sbst.: 0.1594 g AgCl.

$C_{15}H_{16}OCl_2$. Ber. C 63.6, H 5.7, Cl 25.1.
Gef. » 63.8, 63.6, » 5.9, 6.1, » 25.1.

2-Dichlor-1-p-tolyl-1-phenyl-äthan (VI).

Dieser Körper entsteht an Stelle des eben beschriebenen Alkohols, wenn man bei der Grignardschen Reaktion die ätherische Lösung nach dem Zugeben des Ketons etwa 2 Stdn. im gelinden Sieden erhält und nach der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches den Äther auf dem Wasserbade abdampft. Die anfangs klare Lösung trübt sich dabei durch ausgeschiedenes Wasser. Um etwa noch vorhandenes Carbinol oder Semibenzolderivat zu zerstören, erwärmt man den Rückstand einige Zeit auf 150—160° und destilliert das gut über Chlorcalcium getrocknete Produkt im Vakuum. Das Destillat erstarrt sofort und kann aus Methylalkohol oder noch besser aus niedrig siedendem Petroläther, der es in der Kälte fast gar nicht, in der Hitze aber leicht aufnimmt, umkrystallisiert werden.

Aus beiden Mitteln scheidet sich die Verbindung in glänzenden, flachen Prismen ab, die scharf zwischen 94° und 95° schmelzen. Von den meisten anderen organischen Mitteln wird die Substanz schon in der Kälte leicht aufgenommen.

0.2288 g Sbst.: 0.5694 g CO_2, 0.1151 g H_2O. — 0.2499 g Sbst.: 0.6220 g CO_2, 0.1190 g H_2O. — 0.1573 g Sbst.: 0.1691 g AgCl. — 0.1464 g Sbst.: 0.1578 g AgCl.

$C_{15}H_{14}Cl_2$. Ber. C 67.9, H 5.3, Cl 26.8.
Gef. » 67.9, 67.9, » 5.6, 5.3, » 26.6, 26.7.

1-Phenyl-1-p-tolyl-äthan (X).

Das Dichlorderivat wurde in der 30-fachen Menge absoluten Alkohols gelöst und zu der lebhaft siedenden Flüssigkeit das Dreifache der zur Reduktion theoretisch erforderlichen Menge Natrium gegeben. Nach beendeter Reaktion trieb man den Kohlenwasserstoff mit Wasserdampf über, salzte das Destillat aus, trocknete den ätherischen Auszug über Chlorcalcium und verjagte dann den Äther. Das hinterbleibende, farblose Öl war vollkommen chlorfrei und siedete unter 14 mm Druck bei 154—155.8°.

0.1826 g Sbst.: 0.6123 g CO_2, 0.1400 g H_2O.

$C_{15}H_{16}$. Ber. C 91.8, H 8.2.
Gef. » 91.5, » 8.6.

$d_4^{16.9} = 0.9849$; daraus $d_4^{17.2} = 0.9847$. — $d_4^{20} = 0.982$. — $n_\alpha = 1.56038$, $n_D = 1.56590$, $n_\beta = 1.57962$, $n_\gamma = 1.59192$ bei 17.2°. — $n_D^{20} = 1.5646$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{15}H_{16}\overline{6}$ . . .	63.79	64.27	1.57	2.51
Gef.	64.43	64.95	1.81	2.95
EM	+0.64	+0.68	+0.24	+0.44
EΣ	**+0.33**	**+0.35**	**+15 %**	**+18 %**

4-Methyl-α-phenyl-β-chlor-styrol (VIII).

Die Darstellung dieses Styrols aus dem Dichlorid geschah in der gleichen Weise wie die der entsprechenden Propylverbindung. Die Substanz ging mit Wasserdampf langsam über, erstarrte im Destillat und wurde aus siedendem Petroläther oder Methylalkohol in farblosen Krystallen vom Schmp. 79—80° gewonnen.

0.2008 g Sbst.: 0.1224 g AgCl.

$C_{15}H_{13}Cl$. Ber. Cl 15.5. Gef. Cl 15.1.

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entstand ein Keton, das anfangs ölig war, beim Kratzen mit einem Glasstab erstarrte und nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Ligroin bei 43° anfing weich zu werden, bei 52° klar geschmolzen war. Zu weiterer Reinigung reichte die Menge nicht aus, doch erwies sich die Substanz durch die Mischprobe mit einem aus Toluol und Benzoylchlorid dargestellten Präparat als das erwartete Phenyl-*p*-tolyl-keton.

1².1²-Dichlor-tert.-butyl-4-methyl-benzol (V).

Die Umsetzung des hydroaromatischen Dichlorketons mit Magnesiumisopropylbromid wurde in der üblichen Weise durchgeführt. Angewandt wurden beispielsweise 30 g Magnesium, 145 g Isopropylbromid und 114 g Keton. Das nach Zusatz von Eiswasser und verdünnter Säure in quantitativer Ausbeute erhaltene Rohprodukt wurde erst einige Stunden auf dem Wasserbade und dann allmählich im Ölbad bis auf 160° erhitzt, um noch vorhandenes Carbinol und Semibenzolderivat in aromatisches Chlorid zu verwandeln. Alsdann destillierte man das Öl viermal im Vakuum, um nach Möglichkeit den chlorierten Kohlenwasserstoff und das daneben entstandene hydroaromatische Keton von einander zu trennen. Ersterer ging unter 13 mm Druck im wesentlichen zwischen 140° und 150° — Hauptmenge: 141—143° — über, letzteres zum größten Teil zwischen 160° und 180°.

Unter 18 mm Druck siedete das Chlorid bei 146—148° und stellte ein farbloses, stark lichtbrechendes Öl von angenehm aromatischem

Geruch dar. Aus 114 g Keton wurden etwa 40 g dieser Fraktion gewonnen.

0.1902 g Sbst.: 0.2513 g AgCl.

$C_{11}H_{14}Cl_2$. Ber. Cl 32.7. Gef. Cl 32.7.

Die Molekular-Refraktion und -Dispersion des Körpers entsprach ungefähr den bei Benzolderivaten üblichen Werten; da jedoch die Einheitlichkeit des untersuchten Präparats fraglich ist, sehe ich von der Wiedergabe der gefundenen Konstanten ab.

Bei 12-stündigem Kochen mit absolut-alkoholischer Kalilauge blieb die Verbindung unverändert.

Die Reduktion des Chlorids wurde zunächst mit Natrium und siedendem Alkohol versucht, doch erwies sich das hierbei erhaltene Produkt als stark chlorhaltig.

Besser wirkten Natrium und feuchter Äther. Angewandt wurden 22 g Chlorid, 28 g Natrium und 430 g mit Wasser gesättigter Äther. Nach zweitägiger Einwirkung führte man das noch vorhandene Natrium durch vorsichtigen Zusatz von Wasser in Ätznatron über, trocknete die ätherische Schicht über Chlorcalcium, verjagte den Äther und rektifizierte das rückständige, fast chlorfreie Öl im Vakuum. Bei der zweiten Destillation über metallischem Natrium ging die Hauptmenge des Kohlenwasserstoffs bei 80—84° über. Unter gewöhnlichem Druck siedete diese Fraktion bei 190°.

Den gleichen Siedepunkt zeigte ein Präparat von *p-tert.*-Butyl-toluol, das nach den Angaben von Bialobrzeski[1]) aus Toluol, *tert.*-Butylchlorid und wasserfreiem Eisenchlorid dargestellt worden war. In Übereinstimmung hiermit fand der genannte Chemiker $Sdp._{758}$ = 189—190°.

Um die beiden Produkte sicherer zu identifizieren, führte man sie durch Behandlung mit rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure in ihr Dinitroderivat über. Der aus Toluol synthetisch dargestellte Kohlenwasserstoff lieferte ein Präparat, das nach dreimaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol scharf bei 96° — Bialobrzeski: 94—95° — schmolz; das Reduktionsprodukt des Chlorids einen Körper vom Schmp. 94—95°. Beide Präparate besaßen das gleiche Aussehen und verursachten in Mischung keine Erniedrigung des Schmelzpunktes.

Außer dem Siedepunkt stimmten auch die übrigen physikalischen Konstanten der beiden Präparate des *p-tert.*-Butyl-toluols gut überein. Im Folgenden sind die Werte wiedergegeben, die bei der Untersuchung des synthetisch gewonnenen Präparats gefunden wurden;

---

[1]) B. 30, 1773 [1897].

eine Reihe von Kontrollbestimmungen lieferte nahezu identische Werte.

$d_4^{13.25} = 0.8667$. — $d_4^{20} = 0.861$; B.: 0.861[1]. — $n_\alpha = 1.49118$, $n_D = 1.49465$, $n_\beta = 1.50513$, $n_\gamma = 1.51400$ bei 13.25°. — $n_D^{20} = 1.4916$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{11}H_{16}\overline{|3}$ . . .	49.08	49.40	1.05	1.68
Gef.	49.52	49.81	1.19	1.94
EM	+0.44	+0.41	+0.14	+0.26
EΣ	**+0.30**	**+0.28**	**+13%**	**+15%**

Aromatischer Aldehyd $C_{11}H_{14}O$.

Man löste das Chlorid in der 10-fachen Menge eiskalter konzentrierter Schwefelsäure, wobei sich lebhaft Chlorwasserstoff entwickelte, ließ das Gemisch 2 Stunden in Eis stehen und goß dann die dunkelgefärbte Flüssigkeit auf Eis. Die ätherische Lösung des Reaktionsproduktes schüttelte man mit Soda durch, trocknete über Chlorcalcium, verdampfte den Äther und rektifizierte den Rückstand im Vakuum. Die Hauptmenge, die unter 14 mm Druck zwischen 130—140° überging und noch stark chlorhaltig war, wurde in wäßrig-alkoholischer Lösung mit Semicarbazid-chlorhydrat und Natriumacetat behandelt. Es schied sich bald in reichlicher Menge das Semicarbazon des Aldehyds aus, das durch Absaugen und Waschen mit Alkohol von anhaftendem Öl befreit und dann aus Methylalkohol umkrystallisiert wurde.

Perlmutterglänzende Blättchen und flache Nädelchen, die je nach der Schnelligkeit des Erhitzens zwischen 206° und 209° schmelzen.

0.1337 g Sbst.: 0.3258 g CO_2, 0.0942 g H_2O. — 0.1382 g Sbst.: 22.65 ccm N (19°, 754 mm).

$C_{12}H_{17}ON_3$. Ber. C 65.8, H 7.8, N 19.2.
Gef. » 66.5, » 7.9, » 18.7.

Das Semicarbazon wurde mit 30-prozentiger Schwefelsäure bis zum gelinden Sieden erhitzt, der in Freiheit gesetzte Aldehyd in Äther aufgenommen, mit Soda gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und im Vakuum rektifiziert. Die ganze Menge ging unter 14 mm Druck bei 122—123° über.

Farbloses Öl, das einen leichten Stich ins Grünliche zeigt. Riecht süß, ähnlich wie gewisse Rosenarten. Rötet Fuchsin-schweflige Säure langsam.

---

[1]) Berechnet aus: $d_{23}^{23} = 0.8611$.

$d_4^{17.15} = 0.9815$; daraus $d_4^{17.4} = 0.9813$. — $d_4^{20} = 0.979$. — $n_\alpha = 1.53093$, $n_D = 1.53628$, $n_\beta = 1.55187$, $n_\gamma = 1.56607$ bei 17.4°. — $n_D^{20} = 1.5351$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{11}H_{14}O''$ $\overline{|3}$ . .	49.08	49.41	1.06	1.70
Gef.	51.10	51.54	1.68	2.79
EM	+ 2.02	+ 2.13	+ 0.62	+ 1.09
EΣ	**+ 1.25**	**+ 1.31**	**+ 58 %**	**+ 64 %**

Eine Probe des Aldehyds, die auf einem Uhrglas an der Luft lag, schied bald glänzende, durchsichtige Rhomben aus und war nach Verlauf einer Woche fast vollständig erstarrt. Die mit Petroläther gewaschenen Krystalle der entstandenen Säure $C_{11}H_{14}O_2$ schmolzen bei 89—91° und gaben mit einem Präparat von *p*-Tolyl-dimethyl-essigsäure vermischt eine starke Schmelzpunkterniedrigung. Zur Reinigung löste man die Substanz in Soda auf, schüttelte die Lösung mit Äther durch und fällte dann den Körper durch Salzsäure wieder aus. Das so erhaltene weiße Krystallpulver schmolz scharf bei 91—92°. Von organischen Mitteln wurde die Verbindung im allgemeinen leicht aufgenommen.

13.610 mg Sbst.: 36.715 mg CO_2, 10.555 mg H_2O.

$C_{11}H_{14}O_2$. Ber. C 74.1, H 7.9.

Gef. » 73.6, » 8.7 [1]).

Dimethyl-p-tolyl-acetaldehyd [2]) (XIII).

Das Ausgangsmaterial, die *p*-Methyl-mandelsäure, die von Claus und Kroseberg [3]) aus *p*-Tolyl-glyoxylsäure und von Söderbaum [4]) aus *p*-Toluyl-formoxim gewonnen wurde, stellte man ausgehend vom *p*-Toluylaldehyd nach den bekannten, für die Bereitung der Mandelsäure gegebenen Vorschriften [5]) dar. Das Präparat schmolz in Übereinstimmung mit den Literaturangaben bei 145—146°.

Der noch nicht beschriebene Methylester der Säure (XI), der mittels Methylalkohols und Schwefelsäure hergestellt wurde, ist eine feste Substanz, die in allen gebräuchlichen organischen Mitteln sehr leicht löslich ist und aus Petroläther in Form eines weißen Krystallpulvers erhalten wird. Schmp. 48—50°.

---

[1]) Die Verbrennung verlief nicht ganz normal, konnte aber wegen Substanzmangel nicht wiederholt werden.

[2]) Die Darstellung dieses Körpers und der zu seiner Gewinnung erforderlichen Materialien hat Frl. E. Auffenberg ausgeführt.

[3]) B. **20**, 2050 [1887]. [4]) B. **25**, 3462 [1892].

[5]) Vergl. Gattermann, Praxis des org. Chemikers, 12. Aufl., S. 288.

0.1566 g Sbst.: 0.3820 g CO_2, 0.0945 g H_2O.

$C_{10}H_{12}O_3$. Ber. C 66.6, H 6.7.

Gef. » 66.5, » 6.8.

Zur Umwandlung in das 1.1-Dimethyl-2-*p*-tolyl-äthylen-glykol (XII) ließ man auf den Ester Magnesiumjodmethyl einwirken, wobei man sich hinsichtlich der Mengenverhältnisse und der Durchführung des Versuches genau an die Arbeitsweise von Tiffeneau und Dorlencourt (vergl. allg. Teil) hielt. Das erhaltene Glykol siedete unter 14 mm Druck bei 168°, bildete zuerst ein dickflüssiges, farbloses Öl, erstarrte aber bald zu einer harten Krystallmasse, die aus Petroläther umkrystallisiert werden konnte.

Kleine, glasglänzende Prismen vom Schmp. 56.5—57.5°. In den meisten organischen Mitteln leicht löslich, dagegen schwer löslich in Wasser.

0.1651 g Sbst.: 0.4447 g CO_2, 0.1323 g H_2O.

$C_{11}H_{16}O_2$. Ber. C 73.3, H 8.9.

Gef. » 73.5, » 9.0.

Beim Erhitzen des Glykols mit verdünnter Schwefelsäure entstand alsbald der Dimethyl-*p*-tolyl-acetaldehyd, der mit Wasserdampf übergetrieben, in der üblichen Weise gereinigt und getrocknet und schließlich im Vakuum rektifiziert wurde.

Farbloses, angenehm riechendes Öl, das unter 24 mm Druck bei 128—129° siedet.

0.1507 g Sbst.: 0.4460 g CO_2, 0.1157 g H_2O.

$C_{11}H_{14}O$. Ber. C 81.4, H 8.7.

Gef. » 80.7, » 8.6.

Für die Bestimmung der physikalischen Konstanten wurde der Aldehyd in sein Semicarbazon verwandelt, aus diesem wieder abgeschieden und sofort nach der Destillation untersucht.

$d_4^{17.4} = 0.9706$. — $d_4^{20} = 0.968$. — $n_\alpha = 1.50815$, $n_D = 1.51204$, $n_\beta = 1.52340$, $n_\gamma = 1.53297$ bei 17.4°. — $n_D^{20} = 1.5009$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{11}H_{14}O''\overline{|3}$ . .	49.08	49.41	1.06	1.70
Gef.	49.80	50.12	1.25	2.04
EM	+0.72	+0.71	+0.19	+0.34
EΣ	**+0.44**	**+0.44**	**+18%**	**+20%**

Das Semicarbazon des Aldehyds krystallisiert aus Methylalkohol in sehr kleinen, glasglänzenden Prismen und schmilzt bei 172°.

Sein Oxim, das mit freiem Hydroxylamin und überschüssiger Lauge dargestellt wurde, läßt sich aus verdünntem Methylalkohol um-

krystallisieren und bildet gleichfalls glasglänzende Prismen. Schmp. 73—74°.

0.1587 g Sbst.: 11.15 ccm N (24°, 761 mm).
$C_{11}H_{15}ON$. Ber. N 7.9. Gef. N 7.9.

1-Methyl-1-dichlormethyl-2-isopropyl-[cyclohexen-5-on-4] (XIV).

Dieses Keton findet sich, wie bereits erwähnt, in den höheren Fraktionen, die man bei der Destillation des Dichlor-*tert.*-butyltoluols erhält. Man kann entweder aus dem Gemisch von Keton und Chlorid ersteres als Semicarbazon abscheiden und dann durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure regenerieren, doch ist dieses Verfahren nicht vorteilhaft. Zweckmäßiger ist es, das Gemisch so lange zu fraktionieren, bis die höher siedenden Anteile in der Vorlage erstarren. Aus den Zwischenfraktionen scheidet sich beim Stehen, zumal in der Kälte, auch noch Keton ab. Man reinigt die Substanz zunächst durch mehrfaches Waschen oder gelindes Erwärmen mit niedrig siedendem Petroläther. Die Präparate pflegen dann bei etwa 80° zu schmelzen und sind für die meisten Zwecke genügend rein. Um den Körper in ganz reinem Zustand zu gewinnen, krystallisiert man ihn 2—3-mal aus siedendem Petroläther um. Die Ausbeute an gewaschenem Keton pflegt etwa halb so groß zu sein wie die an Chlorid; beispielsweise wurden bei dem oben mitgeteilten Versuch etwa 20 g Keton erhalten.

Das Keton bildet derbe, glasglänzende, farblose Prismen und schmilzt bei 84°. Von den gebräuchlichen, organischen Mitteln, ausgenommen Petroläther, wird es schon in der Kälte leicht aufgenommen.

0.1584 g Sbst.: 0.3278 g CO_2, 0.0982 g H_2O. — 0.1843 g Sbst.: 0.2235 g AgCl.
$C_{11}H_{16}OCl_2$. Ber. C 56.2, H 6.9, Cl 30.2.
Gef. » 56.4, » 6.9, » 30.0.

Das Semicarbazon des Körpers scheidet sich aus Methylalkohol in winzigen, weißen Nädelchen aus; es schmilzt je nach der Schnelligkeit, mit der man erhitzt, zwischen 191° und 196°.

0.1090 g Sbst.: 0.1093 g AgCl.
$C_{12}H_{19}ON_3Cl_2$. Ber. Cl 24.3. Gef. Cl 24.8.

Mit salzsaurem *p*-Nitro-phenylhydrazin liefert das Keton in alkoholischer oder eisessigsaurer Lösung ein gut krystallisiertes *p*-Nitro-phenylhydrazon.

Die Substanz fällt aus verdünntem Alkohol in feinen, leuchtend gelben Nädelchen aus, die im allgemeinen mäßig löslich sind. Schmp. 185°.

0.1540 g Sbst.: 15.25 ccm N (16.5°, 742 mm).

$C_{17}H_{21}O_2N_3Cl_2$. Ber. N 11.3. Gef. N 11.3.

Oxime. I. Äquimolekulare Mengen von Keton und salzsaurem Hydroxylamin ließ man in methylalkoholischer Lösung mehrere Tage bei Zimmertemperatur stehen und destillierte dann den Alkohol im Vakuum ab. Das zurückbleibende salzsaure Salz verrieb man mit Äther und Sodalösung und ließ den ätherischen Auszug nach dem Trocknen verdunsten. Es hinterblieb ein Öl, das bald krystallinisch erstarrte. Aus verdünntem Methylalkohol erhielt man den Körper in kleinen, derben, glasglänzenden, durchsichtigen Prismen vom Schmp. 120—121°. Leicht löslich in den meisten Mitteln.

0.1711 g Sbst.: 8.7 ccm N (18.5°, 749 mm). — 0.0922 g Sbst.: 0.1068 g AgCl.

$C_{11}H_{19}ONCl_2$. Ber. N 5.6, Cl 28.2.
Gef. » 5.8, » 28.7.

Das Oxim wird von verdünnten Laugen, nicht aber von verdünnten Säuren aufgenommen.

II. 1 Mol.-Gew. Keton, 2 Mol.-Gew. salzsaures Hydroxylamin und 2 Atom-Gew. Natrium wurden in Methylalkohol gelöst und einige Tage stehen gelassen. Nachdem darauf der Alkohol im Vakuum abgesaugt worden war, blieb eine amorphe, weiße Masse zurück, die mehrfach aus verdünntem Alkohol und reinem Methylalkohol umkrystallisiert wurde. So wurden glasglänzende, flache Nadeln gewonnen, deren Schmelzpunkt zwischen 136—138° und 139—141° schwankte, wenn die Präparate an der Luft getrocknet wurden. Proben, die längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzt worden waren, schmolzen etwas höher, etwa bei 142°, doch niemals ganz scharf.

0.1457 g Sbst.: 7.1 ccm N (17.5°, 754 mm). — 0.1306 g Sbst.: 0.1516 g AgCl.

$C_{11}H_{19}ONCl_2$. Ber. N 5.6, Cl 28.2.
Gef. » 5.6, » 28.7.

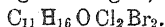
Gegen Laugen und Säuren verhielt sich dieses Oxim ebenso wie sein Isomeres.

Aus den Mutterlaugen wurden niedriger schmelzende Anteile isoliert, die schließlich nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther bei 120—122° schmolzen und mit dem oben beschriebenen Körper identisch waren.

Bromid. Zu einer eiskalten Lösung des Ketons in Schwefelkohlenstoff ließ man Brom, das mit dem gleichen Mittel verdünnt war, hinzutropfen. Als etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Brom aufgenommen worden war, blieb die Farbe des Broms bestehen; gleichzeitig begann sich Bromwasserstoff zu entwickeln. Das von Schwefelkohlenstoff

befreite, anfangs ölige Reaktionsprodukt erstarrte über Nacht und wurde aus Petroläther umkrystallisiert.

Kleine, glasglänzende, derbe Prismen vom Schmp. 139—141°.

0.0440 g Sbst.: 0.0669 g AgCl + AgBr, statt 0.0739, ber. für $C_{11}H_{16}OCl_2Br_2$.

Benzalderivat. 1 Mol.-Gew. Keton und 2 Mol.-Gew. Benzaldehyd wurden in der 10-fachen Menge — auf Keton bezogen — absolutem Alkohol aufgelöst und mit einigen Kubikzentimetern verdünnter Natronlauge versetzt. Man ließ über Nacht stehen, erwärmte noch einige Zeit auf dem Wasserbade und saugte dann die ausgeschiedenen, mit etwas Öl durchtränkten Krystalle ab. Zum Schluß wurde das Kondensationsprodukt mit Methylalkohol gewaschen und zweimal aus absolutem Alkohol umkrystallisiert.

Seidenglänzende, flache Nädelchen vom Schmp. 173°.

0.0909 g Sbst.: 0.2335 g CO_2, 0.0524 g H_2O. — 0.0961 g Sbst.: 0.0610 g AgCl.

$C_{25}H_{26}O_2Cl_2$. Ber. C 69.9, H 6.1, Cl 16.5.
Gef. » 70.0, » 6.4, » 15.7.

Oxim des 1-Methyl-1-dichlormethyl-[cyclohexadien-2.5-on-4] (XV).

Äquimolekulare Mengen von dem Keton und von salzsaurem Hydroxylamin in methylalkoholischer Lösung blieben mehrere Tage bei Zimmertemperatur stehen. Man goß dann in viel Wasser, übersättigte mit Alkali, entfernte durch Schütteln mit Äther etwa unverändertes Keton, neutralisierte darauf die Flüssigkeit und nahm das ausgeschiedene, meist ölige, mitunter aber halbfeste Produkt in Äther auf. Wurde nach dem Trocknen der Äther verdunstet, so hinterblieb das Oxim als Öl, das nach 2—3 Tagen anfing, Krystalle abzuscheiden, und allmählich vollkommen in eine großkrystallinische Masse überging. Man verrieb die Substanz mit Petroläther und krystallisierte sie 1—2-mal aus diesem Mittel um.

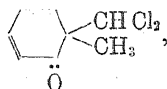
Flache, glänzende, farblose Blättchen, die bei 65—66° schmelzen und in den meisten organischen Mitteln leicht löslich sind.

0.1822 g Sbst.: 11.6 ccm N (20°, 755 mm). — 0.0569 g Sbst.: 0.0785 g AgCl.

$C_8H_9ONCl_2$. Ber. N 6.8, Cl 34.4.
Gef. » 7.2, » 34.1.

Wurde bei der Darstellung des Oxims das Gemisch einige Zeit erwärmt, oder wendete man einen Überschuß von Hydroxylamin an, so änderte dies nichts am Verlauf der Reaktion. Auch in Gegenwart von Alkali entstand dasselbe Oxim.

Erwähnt sei noch, daß das bereits früher[1]) beschriebene *p*-Nitro-phenylhydrazon des in der Überschrift genannten Ketons nach neueren Beobachtungen konstant bei 196° schmilzt, wenn mäßig rasch erhitzt wird. Auch wurde bei dieser Gelegenheit festgestellt, daß das isomere Keton der *ortho*-Reihe, die Verbindung

$$C_6H_4 \cdot C(:O) \cdot C\langle^{CHCl_2}_{CH_3},$$

mit *p*-Nitro-phenylhydrazin ebensowenig reagiert wie mit Semicarbazid.

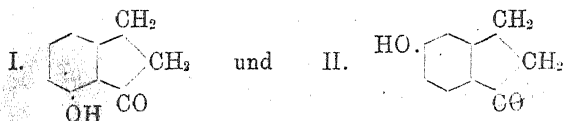
Greifswald und Marburg, Chemische Institute.

---

251. K. v. Auwers und E. Hilliger: *ortho*- und *para*-Oxy-hydrindon.

(Eingegangen am 6. Oktober 1916.)

Im letzten Heft dieser „Berichte" (Nr. 13, S. 2103) teilen Knake und H. Salkowski mit, daß der Körper, der durch trockne Destillation von *m*-Hydro-cumarsäure entsteht, nicht, wie früher angenommen wurde, ein Lacton sei, sondern wahrscheinlich ein Oxy-hydrindon. Doch konnten sie noch keine Entscheidung zwischen den beiden möglichen Formeln:

I. $C_6H_3(OH) \langle^{CH_2}_{CO} \rangle CH_2$ (OH ortho) und II. $HO.C_6H_3 \langle^{CH_2}_{CO} \rangle CH_2$

treffen.

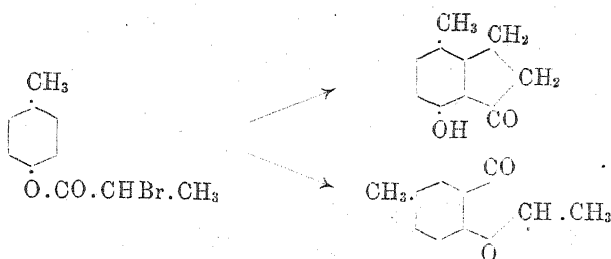
Bei einer Untersuchung über Oxy-hydrindone, die aus äußeren Gründen vorläufig abgebrochen werden mußte, haben wir vor einigen Jahren beide Verbindungen dargestellt und sind daher in der Lage, jene Frage zu beantworten. Die von den genannten Forschern beschriebene Substanz ist in der Tat ein Oxy-hydrindon, und zwar das *ortho*-Derivat.

Wie früher[2]) berichtet wurde, erhält man Oxy-hydrindone — neben Cumaranonen —, wenn man die aus Phenolen und α-Halogenfettsäuren erhältlichen Ester mit Aluminiumchlorid erhitzt, z. B.:

---

[1]) B. 35, 4213 [1902]. [2]) Auwers, B. 44, 3692 [1911].

CH₃ → (o-Oxy-hydrindon: CH₃, CH₂, CH₂, OH, CO) / (Methyl-cumaranon: CO, CH₃., CH.CH₃, O)

O.CO.CHBr.CH₃

In den früher untersuchten Fällen, in denen man vom *p*-Kresol ausging, konnten sich nur Oxy-hydrindone der *ortho*-Reihe bilden; es war jedoch anzunehmen, daß bei Verwendung von Phenolen mit freier *ortho*- und *para*-Stellung, ähnlich wie bei der Fries-Finckschen Methode zur Darstellung von Oxyketonen, *ortho*- und *para*-Derivate neben einander entstehen würden. Versuche mit dem einfachsten Phenol bestätigten diese Voraussicht. Die Trennung der Isomeren ist einfach, da die *ortho*-Verbindungen mit Wasserdämpfen flüchtig sind, die Körper der *para*-Reihe dagegen nicht.

Das flüchtige Produkt entspricht nun in seinen Eigenschaften ganz der Beschreibung, die Knake und Salkowski von ihrem vermutlichen Oxy-hydrindon geben (vergl. unten), so daß an der Identität beider Substanzen nicht zu zweifeln ist.

Für die Darstellung kleiner Mengen von *o*-Oxy-hydrindon ist das neue Verfahren zu empfehlen, da es den Körper rasch und bequem in vorzüglicher Reinheit liefert. Will man aber größere Mengen auf diesem Wege bereiten, so macht sich der Übelstand geltend, daß durch die gleichzeitige Bildung von 1-Methyl-cumaranon die Ausbeute an Hydrindon unter Umständen stark herabgedrückt wird. Das Mengenverhältnis, in dem beide Verbindungen entstehen, hängt in erster Linie von der Temperatur ab, auf die man das Gemisch von *α*-Brom-propionsäure-phenylester und Aluminiumchlorid erhitzt. Nach den bisherigen Versuchen ist für die Bildung des Methyl-cumaranons die Temperatur von 120° am günstigsten, während man bei 140—150° die besten Ausbeuten an den Oxy-hydrindonen erzielt. Doch scheint auch die Beschaffenheit des Aluminiumchlorids mitzusprechen. Im allgemeinen empfiehlt es sich, nicht zu große Mengen Material auf einmal zu verarbeiten, sondern lieber mehrere kleine Schmelzen neben einander auszuführen.

α-Brom-propionsäure-phenylester.

Man erhitzt äquimolekulare Mengen von Phenol und *α*-Brom-propionylbromid, beispielsweise 43 g und 100 g, 4—5 Stdn. auf

140° und rektifiziert dann das Reaktionsprodukt im Vakuum. Die Hauptmenge, die innerhalb weniger Grade übergeht, kann weiterverarbeitet werden.

Durch nochmalige Destillation erhält man den reinen Ester als farbloses Öl, das unter 9 mm Druck bei 121°, unter 17 mm bei 135° siedet.

0.1877 g Sbst.: 0.1534 g AgBr.
$C_9H_9O_2Br$. Ber. Br 34.9. Gef. Br 34.8.

o-Oxy-hydrindon.

Man erhitzt den Brom-propionsäureester des Phenols 4—5 Stdn. mit dem doppelten Gewicht feingepulverten Aluminiumchlorids auf 140—150° und zersetzt die dunkel gefärbte Schmelze mit Eis und Salzsäure. Will man das als Nebenprodukt entstandene 1-Methyl-cumaranon gewinnen, so macht man zunächst die Flüssigkeit mit Natronlauge stark alkalisch und leitet Wasserdampf durch. Ist das Cumaranon übergegangen, so säuert man an und treibt nun das *o*-Oxy-hydrindon, am besten mit gespanntem Dampf, über. Da jedoch unter den oben angegebenen Bedingungen nur verhältnismäßig geringe Mengen von Methyl-cumaranon zu entstehen pflegen, kann man auch sofort nach der Zersetzung des Reaktionsproduktes das Gemisch mit Wasserdampf behandeln. Das Destillat, das neben reichlichen Mengen weißer Krystalle etwas gelbliches Öl enthält, zieht man mehrfach mit Äther aus, verdampft nach dem Trocknen den Äther und streicht die zurückbleibende, öldurchtränkte Krystallmasse auf Ton. Zum Schluß krystallisiert man 1—2-mal aus Methylalkohol um.

Das *o*-Oxy-hydrindon schmilzt, wie auch Knake und Salkowski fanden, bei 111° und siedet unter 20 mm Druck bei 144°. Es sublimiert leicht und bildet dann lange, feine, glänzende Krystalle. Methyl- und Äthylalkohol nehmen den Körper in der Hitze leicht, in der Kälte schwer auf; in Äther und Benzol ist er leicht löslich, in Petroläther sehr schwer.

0.1558 g Sbst.: 0.4191 g CO_2, 0.0799 g H_2O.
$C_9H_8O_2$. Ber. C 72.9, H 5.4.
Gef. » 73.3, » 5.7.

Die Substanz löst sich leicht in Laugen, Soda und Ammoniak, doch ist ihr Natriumsalz in einem Überschuß von Lauge schwer löslich. Eisenchlorid färbt wäßrige und alkoholische Lösungen der Verbindung violett, während die aus *p*-Kresol erhaltenen *o*-Oxy-hydrindone mit diesem Reagens eine rein blaue Färbung liefern.

Den Schmelz- und Zersetzungspunkt des Semicarbazons fanden wir, wenn mäßig rasch erhitzt wurde, bei 241°, doch wurde die Sub-

stanz schon vorher etwas weich und bräunte sich dabei. Knake und Salkowski geben an, daß ihr Präparat gegen 243° unter Zersetzung schmolz.

p-Oxy-hydrindon.

Das isomere *para*-Derivat scheidet sich aus der nach der Wasserdampf-Destillation im Kolben zurückgebliebenen Flüssigkeit, die man von kohligen Rückständen abfiltriert, beim Erhalten in kleinen Kryställchen ab. Zur Reinigung krystallisiert man den Körper mehrfach aus Alkohol um, nötigenfalls unter Zusatz von etwas Tierkohle.

Die Substanz bildet kleine, glänzende Prismen und schmilzt bei 183°. Unsere Präparate blieben etwas gelblich gefärbt und lösten sich auch mit gelber Farbe in Alkalien, doch rührt diese Färbung vermutlich von Spuren einer schwer zu beseitigenden Verunreinigung her.

0.1708 g Sbst.: 0.4575 g CO_2, 0.0884 g H_2O.

$C_9H_8O_2$. Ber. C 72.9, H 5.4.

Gef. » 73,1, » 5,8.

Die Verbindung ist in allen Mitteln schwerer löslich als das Isomere, namentlich in Äther und Benzol. Durch Eisenchlorid wird sie nicht gefärbt.

Das Semicarbazon fällt aus Alkohol bei raschem Abkühlen als weißes Krystallpulver aus und schmilzt unter vorhergehender Bräunung bei 223°.

0.1160 g Sbst.: 21.0 ccm N (24°, 760 mm).

$C_{10}H_{11}O_2N_3$. Ber. N 20.5. Gef. N 20.2

Greifswald, Chemisches Institut.

---

252. Hans Fischer: Zur Kenntnis der Lithofellinsäure.

[Aus dem Institut für angewandte medizinische Chemie zu Innsbruck.]

(Eingegangen am 11. September 1916.)

Vor zwei Jahren sprach ich in einer Notiz über Lithofellinsäure[1]) die Vermutung aus, daß sie eine hydrierte Cholalsäure sei. Inzwischen habe ich die Untersuchung der Säure fortgesetzt, insbesondere die eines Derivates, einer ungesättigten Säure, die schon von Jünger und Klages[2]) beschrieben wurde. Nach den genannten Autoren entsteht diese neue Säure aus der Lithofellinsäure durch Abspaltung von Äthylalkohol.

---

[1]) B. **47**, 2728 [1914]. [2]) B. **28**, 3045 [1895].

Jünger und Klages geben an, daß sie durch Behandeln der alkoholischen Lösung der Lithofellinsäure mit Barytwasser und nachträglicher Behandlung mit Salzsäure entstehe; trotz vieler Bemühungen aber gelang es mir nicht, die Bedingungen, unter denen die Autoren gearbeitet haben, zu treffen, immer wurde unveränderte Lithofellinsäure zurückerhalten. Sehr glatt dagegen erhielt ich die ungesättigte Säure nach der zweiten Vorschrift der genannten Autoren, nämlich bei der Behandlung der Lithofellinsäure mit Salzsäure in Gegenwart von Alkohol. Hierbei entsteht ein öliges Lacton der Lithofellinsäure, aus dem man nach Jünger und Klages durch Abspaltung von Äthylalkohol dieselbe ungesättigte Säure erhält, wie bei der Behandlung der Lithofellinsäure mit Barythydrat. Diese Säure soll die Zusammensetzung $C_{18}H_{30}O_3$ besitzen. Dies ist jedoch nicht der Fall, ihr kommt vielmehr die Formel $C_{20}H_{34}O_3$ zu, und man bezeichnet sie wohl zweckmäßig in Anlehnung an die Nomenklatur der Gallensäuren als Desoxy-lithofellensäure. Aus der Zusammensetzung dieser Säure folgt rückwärts für die Lithofellinsäure die Formel $C_{20}H_{36}O_4$, wie sie auch schon früher[1]) angegeben wurde, wenn man nicht annehmen will, daß eine Absprengung von *C*-Atomen erfolgt, wofür keinerlei Anhaltspunkte gewonnen werden konnten. Neue Analysen haben mich über die Richtigkeit der Zusammensetzung der Lithofellinsäure im genannten Sinne belehrt. Die Säure hält entweder Krystallwasser oder Krystallalkohol bei 100° im Vakuum hartnäckig zurück, und erst beim Erhitzen auf 150° entweicht dies fest gebundene Lösungsmittel. Dabei erfolgt bereits eine partielle Umwandlung in das Lacton, das in die Vorlage destilliert; dies war auch der Grund, weshalb ich bei den früheren Analysen beim Trocknen nicht über 100° hinausging.

Die bei 150° getrocknete Säure gibt bei der Analyse Zahlen, die gut auf die Formel $C_{20}H_{36}O_4$ stimmen. Auch die Ergebnisse der Molekulargewichtsbestimmung und der Titration stimmen besser auf die Formel mit 20 *C*-Atomen. Hiernach kann also die Säure keine hydrierte Cholalsäure sein, was übrigens auch nach den Untersuchungen Wielands und Weils[2]) so gut wie ausgeschlossen ist, und es handelt sich jedenfalls überhaupt nicht um eine Gallensäure, vielmehr ist das Wahrscheinlichste, daß die Säure aus dem Futter der Tiere stammt, vermutlich aus der südamerikanischen Hülsenfrucht Prosopys. Infolge des Krieges ist es mir leider nicht möglich gewesen, solches Pflanzenmaterial zu erhalten, dies soll jedoch möglichst bald nachgeholt werden. Auch die Untersuchung der Lithofellinsäure wie der ungesättigten Säure, die leicht hydrierbar ist, soll fortgesetzt werden.

---

1) Wöhler, A. 41, 131.   2) H. 80, 287.

Experimentelles.

Desoxy-lithofellensäure.

Wie schon erwähnt, ist diese Säure von Jünger und Klages entdeckt worden. Man erhält sie leicht aus dem von den genannten Autoren beschriebenen Lithofello-lacton durch Verseifen mit Barythydrat. Es ist nicht zweckmäßig, das Lacton vorher im Vakuum zu destillieren, da hierdurch partiell eine weitere Veränderung eintritt, und man dann durch Verseifen eine unreine Säure erhält, die einen niedrigeren C-Gehalt aufweist, und auch tiefer schmilzt. Durch öfteres verlustreiches Umkrystallisieren aus Alkohol und Wasser erhält man die Säure rein (Schmp. 174—175°), während Jünger und Klages 152° angeben. Zur Analyse wurde bei 100° im Vakuum zur Gewichtskonstanz getrocknet.

0.1430 g Sbst.: 0.3906 g CO_2, 0.1382 g H_2O. — 0.1495 g Sbst.: 0.4089 g CO_2, 0.1439 g H_2O.

$C_{20}H_{34}O_3$ (Molgew. 322.27). Ber. C 74.47, H 10.63.
Gef. » 74.49, 74.59, » 10.57, 10.79.

Die Molekulargewichtsbestimmung wurde nach der Siedepunktserhöhungs-Methode in Eisessig ausgeführt: 0.6292 g Sbst. bewirkten in 23.5 g Eisessig eine Siedepunktserhöhung von 0.26; Molgew. hiernach 328. — Titration: 0.2004 g wurden in Alkohol gelöst und neutralisierten bei Anwendung von Phenolphthalein 6 ccm *n*-Natronlauge. Für eine einbasische Säure berechnet sich hieraus das Molekulargewicht 334. In den übrigen Eigenschaften stimmt die Säure mit der von Jünger und Klages durchaus überein.

Lithofellinsäure.

Analysen der bei 150° getrockneten Substanz: 0.1549 g Sbst.: 0.3999 g CO_2, 0.1491 H_2O. — 0.1696 g Sbst.: 0.4385 g CO_2, 0.1634 g H_2O.

$C_{20}H_{36}O_4$ (Molgew. 340.29). Ber. C 70.53, H 10.66.
Gef. » 70.41, 70.51, » 10.77, 10.80.

Molekulargewicht gef. 344 (Zahlen siehe B. **47**, 2729 [1914]). — Titration: 0.2080 g Sbst., in Alkohol gelöst, verbrauchten mit Phenolphthalein als Indicator 6 ccm *n*-Natronlauge bis zur Rotfärbung. Hieraus berechnet sich Molgew. 346.

---

253. Ludwig Gattermann und Hans Schindhelm: Die Entfernung der Phosphorsäure in der qualitativen Analyse.

[Aus dem Chemischen Universitäts-Laboratorium (naturw. Abt.) zu Freiburg i. Br.]

(Eingegangen am 3. Oktober 1916.)

Die Entfernung der Phosphorsäure für analytische Zwecke erfolgt vielfach nach der Methode von Reynoso (mit Zinn und Salpetersäure), welche nach ihrem Entdecker auf der Bildung von unlöslichem Stanniphosphat, nach neueren Untersuchungen von Mecklenburg auf bloßer Adsorption durch Zinnsäure beruht. Letzterer hat diese in verschiedenen Richtungen nicht ganz ideale Methode dahin verbessert, daß er an Stelle von nascierender Zinnsäure ein fertiges Zinnsäure-Gel verwendet[1]). Für beide Methoden wird vorgeschrieben, daß die Lösung möglichst frei von Salzsäure sein soll. Wir haben nun gefunden, daß in bei weitem einfacherer Weise und mit wesentlich geringeren Mengen einer Zinnverbindung die Phosphorsäure selbst bei Gegenwart von Salzsäure entfernt werden kann, indem man sie in der zu untersuchenden Lösung in der Siedehitze durch Zusatz einer Lösung von krystallisiertem Zinntetrachlorid ($SnCl_4 + 3H_2O$) als Stanniphosphat ausfällt. Da überdies der hierbei entstehende Niederschlag im Gegensatz zur Zinnsäure sogar an der Saugpumpe sich äußerst leicht und vollkommen klar filtrieren läßt, so beansprucht die Entfernung der Phosphorsäure auf diese Weise auch einen wesentlich geringeren Zeitaufwand wie nach der alten Methode.

Wir stellten uns zunächst die Aufgabe, größere Mengen von Phosphorsäure, wie solche im Phosphorit, Apatit, Thomasmehl, Superphosphat vorkommen, zu entfernen. Zu unsern Vorversuchen verwandten wir das sogenannte »Phosphorsalz«, welches rund 50% Phosphorsäure enthält.

Versuch. 1 g Phosphorsalz wurde in 100 ccm Wasser gelöst, mit wenigen Tropfen verdünnter Salzsäure eben sauer gemacht und mit 3 ccm verdünnter Salzsäure (2-*n.* = 7—8-prozentig) versetzt. Zu der lebhaft siedenden Flüssigkeit setzten wir schnell 3 ccm einer wäßrigen, in der Kälte frisch hergestellten Lösung von krystallisiertem Zinnchlorid, welche 3 g krystallwasserhaltiges Salz enthielt. Hierbei bildet sich bereits beim Zusatz des ersten Tropfens ein milchigweißer, gelatinöser Niederschlag. Um zu prüfen, ob alle Phosphorsäure entfernt ist, filtrierten wir 1 ccm der Flüssigkeit ab und versetzten das Filtrat unter Erwärmen mit 5 ccm der üblichen Ammoniummolybdat-

[1]) Fr. **52**, 293.

Lösung, wobei sich keine Spur eines gelben Niederschlages abschied. Auch die Flüssigkeit war wasserhell und zeigte nur am Meniscus eine kaum sichtbare Gelbfärbung. Nun wurde die Gesamtmenge an der Saugpumpe abfiltriert, wobei wir uns eines nicht zu kleinen Büchnerschen Trichters (Durchmesser der Siebfläche 7—8 cm; Doppelfilter) bedienten. Das Filtrieren erforderte wenige Minuten; das Filtrat war vollkommen wasserklar; der Niederschlag läßt sich auf ein kleines Volumen zusammensaugen und hat eine Beschaffenheit wie halbfeste, plastische Vaseline.

Um festzustellen, wieviel Phosphorsäure in der Gesamtmenge des Filtrates event. noch vorhanden war, entfernten wir geringe Mengen in Lösung gebliebenen Zinns durch Einleiten von Schwefelwasserstoff, wobei weniger als 0.1 g Zinnsulfid ausfiel. Das Filtrat von diesem wurde zur Trockne eingedampft, zweimal mit Salpetersäure abgeraucht, mit einigen Kubikzentimetern Wasser aufgenommen, mit reichlich Molybdatlösung versetzt und bei gelinder Wärme stehen gelassen, wobei sich ein äußerst geringer gelber Niederschlag von phosphormolybdänsaurem Ammonium abschied. Dieser wurde nach der Methode von Finkener gewogen; sein Gewicht betrug 6.8 mg, denen rund 0.3 mg Phosphorsäure entsprechen. Von den angewandten 0.5 g Phosphorsäure sind somit 0.06 % ungefällt geblieben, was für die Zwecke der qualitativen Analyse ohne Belang sein dürfte. — Wir führten dann nochmals den gleichen Versuch aus, wobei wir den Zusatz des Zinnchlorides unter lebhaftem mechanischem Rühren vornahmen. Unter diesen Umständen genügten zur Entfernung der Phosphorsäure bereits 2 g Zinnchlorid. Ferner ergab die Untersuchung der wie oben behandelten Gesamtmenge, daß die Phosphorsäure quantitativ entfernt war.

Es war nun weiterhin die Frage zu beantworten, ob es sich hier um eine Adsorption oder um eine chemische Reaktion handelt. Gegen erstere Annahme spricht die Tatsache, daß man zur Ausfällung von 0.5 g Phosphorsäure nur 2 g Zinnchlorid entsprechend rund 1 g Zinndioxyd braucht, während Mecklenburg für die gleiche Menge Phosphorsäure 20 g SnO_2, d. h. die zwanzigfache Menge benötigt. Nimmt man die Bildung von Stanniphosphat an, so sind für 0.5 g Phosphorsäure 1.2 g krystallisiertes Zinnchlorid theoretisch erforderlich. Bedenkt man fernerhin, daß das Zinnchlorid äußerst hygroskopisch und deshalb nie 100-prozentig ist, so war zur Ausfällung höchstens das Anderthalbfache der Theorie nötig. Ein weiterer Beweis für den Chemismus der Reaktion ist der folgende Versuch: Wir versetzten die Lösung von 1 g Phosphorsalz unter den gleichen Bedingungen wie oben, nur nicht in der Siedehitze, sondern in der Kälte, mit einer

frisch bereiteten konzentrierten Lösung von 3 g Zinnchlorid, wobei ein beträchtlicher Niederschlag ausfiel. Das Filtrat enthielt nur noch geringe Mengen von Phosphorsäure; der größte Teil war auch in der Kälte ausgefällt. Die Bildung von Zinnsäure durch Hydrolyse kommt hierbei nicht in Frage, indem ein zweiter Versuch, bei dem das Phosphorsalz fortgelassen wurde, ergab, daß nach dem Zusatz des Zinnchlorides zum angesäuerten Wasser kein Niederschlag von Zinnsäure sich bildete. Unsere Reaktion glauben wir aus diesen Gründen der Hauptsache nach als eine chemische ansprechen zu dürfen, wobei nicht geleugnet werden soll, daß in untergeordnetem Maße auch Adsorption stattfinden kann.

Für das Gelingen der Reaktion ist es von Bedeutung, daß die Zinnchlorid-Lösung konzentriert und »**in der Kälte frisch bereitet**« ist. Bei unsern ersten Versuchen hatten wir uns einen größeren Vorrat einer verdünnten Lösung hergestellt und machten dabei die Beobachtung, daß der Wirkungswert dieser mit der Zeit immer mehr abnahm. Es steht dies im Einklang mit der bekannten Erscheinung, daß eine wäßrige Zinnchlorid-Lösung ohne sichtbare Abscheidung von Zinnsäure beim längeren Stehen an Leitfähigkeit immer mehr zunimmt, was man durch Hydrolyse unter Bildung von Salzsäure und kolloidal gelöst bleibender Zinnsäure erklärt. Dieser Zustand muß somit für die chemische Ausfällung von Phosphorsäure ungeeignet sein, so daß diese auf die direkte Einwirkung von Zinnchlorid auf die Phosphorsäure zurückzuführen ist. Das »Zinnchlorid krystallisiert« bezogen wir von der Firma C. A. F. Kahlbaum in Adlershof. Wir prüften es auf seine Reinheit, indem wir 1 g des Salzes in wäßriger Lösung mit Schwefelwasserstoff behandelten und das Filtrat vom Zinnsulfid zur Trockne eindampften, wobei nur eine unwägbare Spur eines Glührückstandes hinterblieb. An Stelle von Zinnchlorid kann man auch dessen Doppelverbindungen mit Chlornatrium oder Chlorammonium (Pinksalz) verwenden. Wir ziehen jedoch wegen seiner Reinheit das erstere Salz vor.

Die nächste Aufgabe bestand darin, festzustellen, bis zu welcher unteren Grenze die in Frage kommenden Ionen der Schwefelammonium-Gruppe, der Erdalkalien und der Alkalien nachweisbar sind, da ja ein Mitreißen durch den Zinnphosphat-Niederschlag nicht ausgeschlossen war. Zu diesem Zwecke verwandten wir jedesmal 1 g Phosphorsalz und setzten hierzu soviel einer geeigneten Verbindung des aufzufindenden Metalles, als 5 mg Kationen entspricht. In der zur Analyse verwandten Substanzmenge von 1 g waren somit rund 50% Phosphorsäure und 0.5% eines Kations vorhanden. Die Entfernung der Phosphorsäure erfolgte unter den gleichen Bedingungen

wie oben. Es ergab sich, daß die Kationen sich wie bei Abwesenheit von Phosphorsäure im normalen Analysengange mit aller Schärfe nachweisen ließen, so daß selbst wesentlich geringere Mengen sich noch hätten auffinden lassen. Eine Sonderstellung nehmen Chromi- und Ferri-Verbindungen ein. Bei Anwesenheit von Chrom ist nämlich der Stanniphosphat-Niederschlag nicht rein weiß, sondern schwach olivgrün gefärbt, indem Chrom mitgerissen wird. Trotzdem ist bei Anwendung von 5 mg Cr dieses an der richtigen Stelle noch deutlich erkennbar (z. B. bei der H_2O_2-Trennung durch die gelbe Farbe des Chromates). Sollten an dieser Stelle Zweifel über die Anwesenheit von Chrom vorliegen, so sind diese leicht dadurch zu heben, daß man den Zinnphosphat-Niederschlag, der sich durch Ausblasen mit dem Munde fast quantitativ vom Trichter und durch Abziehen vom Filter entfernen läßt (flache Glasplatte), in einer Mischung von nicht zu verdünnter Natronlauge und Wasserstoffsuperoxyd unter gelindem Erwärmen löst, wobei die Gegenwart von Chrom mit aller Schärfe durch die gelbe Farbe des Chromates sich zu erkennen gibt. Ist mehr als 0.5 % Cr vorhanden, so findet man dieses sicher an richtiger Stelle. Auch dreiwertiges Eisen wird wie Chrom mitgerissen, was jedoch praktisch keine Rolle spielt, da dieses im vollständigen Analysengange durch den Schwefelwasserstoff zu zweiwertigem Eisen reduziert wird. Sollten deshalb keine Elemente der Schwefelwasserstoff-Gruppe vorliegen, so ist es trotzdem erforderlich, nicht nur mit Rücksicht auf das Eisen, sondern auch auf höhere Oxydationsstufen des Chroms und Mangans zuvor Schwefelwasserstoff einzuleiten. Zweiwertiges Eisen konnte im ausgewaschenen Zinnphosphat-Niederschlage nicht nachgewiesen werden. Wir verwandten sodann Mischungen von zwei oder mehreren Kationen (je 5 mg) und schließlich solche in den verschiedensten Mengenverhältnissen (z. B. viel Cr neben wenig Ca oder wenig Cr neben viel Ca) und konnten in allen Fällen mit voller Schärfe ihr Vorhandensein an richtiger Stelle feststellen. Auch Analysen von Apatit, Triphylin, Thomasmehl, Superphosphat gelangen mit dem gleichen Erfolge nicht nur bezgl. der Haupt-, sondern auch der in geringer Menge vorhandenen Nebenbestandteile.

Nach diesen Ergebnissen erschien es uns selbstverständlich, daß auch die Entfernung kleinerer Mengen von Phosphorsäure keine Schwierigkeiten bieten würde. In der Tat gelang dies auch. Jedoch zeigte sich, daß in diesem Fall ein klares Filtrieren an der Saugpumpe unmöglich war, indem zwar das Zinnphosphat auf dem Filter blieb, die überschüssige Zinnsäure jedoch ihre bekannten üblen Eigenschaften bezgl. des Filtrierens zur Geltung brachte. Dieser Unterschied im Filtrieren gegenüber den früheren Versuchen ist nur so zu

erklären, daß Zinnphosphat die Eigenschaft besitzt, bis zu einem gewissen Grade überschüssige Zinnsäure mitzureißen und dadurch klar filtrierbar zu machen. Da es in der Natur der Fällung liegt, daß man nicht wie bei den meisten anderen Fällungsreaktionen durch Absitzenlassen des Niederschlages und Zusatz einer kleinen Menge des Fällungsmittels erkennen kann, ob die Ausfällung beendet ist, man vielmehr genötigt ist, nach jeweiligem erneutem Zusatz von einem halben oder ganzen Gramme des Zinnchlorides eine kleine Probe abzufiltrieren und mit Molybdat zu prüfen, so ist es nicht zu umgehen, einen Überschuß von Zinnchlorid, der sich auf mehr als ein Gramm belaufen kann, zu verwenden. Um die hieraus entstandene Zinnsäure in filtrierbarer Form mitzureißen, genügen kleinere Mengen Zinnphosphat nicht. Es lag nun nahe, wie dieser Übelstand beseitigt werden konnte. Wir standen vor der scheinbar paradoxen Notwendigkeit, den Stoff, welcher entfernt werden sollte, absichtlich in größerer Menge hinzuzufügen! Und dieser Weg führte in der Tat zum Ziele. Versuche ergaben, daß man die aus einem Überschuß von 1—1½ g Zinnchlorid durch Hydrolyse gebildete Zinnsäure leicht filtrierbar machen kann, wenn man 0.3 g Diammoniumphosphat von Anfang an der Lösung hinzufügt. Wir verwenden zu diesem Zwecke 5 ccm einer stets vorrätigen wäßrigen Lösung, welche in 100 ccm 6 g dieses Salzes enthält. Die Verhältnisse liegen nun genau wieder so wie bei den ersten Versuchen. Ob dieser Zusatz von Ammoniumphosphat in einem unbekannten Falle erforderlich ist oder nicht, wird der Erfahrene bei der ersten Prüfung auf Phosphorsäure an der Intensität des Phosphor-Molybdat-Niederschlages erkennen können. Dem Anfänger wird dies jedoch Schwierigkeiten bereiten. Für diesen schlagen wir deshalb den folgenden, sicheren Weg vor: Angewandt 1 g Substanz. Das Filtrat vom Schwefelwasserstoff-Niederschlage wird durch Erhitzen vom H_2S befreit, worauf die Prüfung auf Phosphorsäure wie üblich erfolgt. Ist diese vorhanden, so dampft man auf rund 100 ccm ein (falls trübe, filtrieren) und versetzt mit 5 ccm Ammoniumphosphat-Lösung. Man fügt dann vorsichtig verdünntes Ammoniak hinzu, bis die Lösung eben noch schwach sauer reagiert (Kennzeichen: langsames Verschwinden des entstehenden Niederschlages beim Umschütteln). Wir bedienen uns dabei überdies eines nicht zu hellen Kongo-Papieres, welches nicht mehr rein blau, sondern leicht schmutzig blauschwarz gefärbt werden darf. Ist dieser Punkt erreicht, dann reagiert die Lösung auf Lackmus gerade noch schwach sauer. Man fügt dann 3 ccm verdünnte Salzsäure (7—8-prozentig) hinzu und erhitzt zweckmäßig in einem weithalsigen Erlenmeyer-Kolben zum **lebhaften Sieden,** worauf die Ausfällung der Phosphor-

säure erfolgen kann. Zu diesem Zwecke löst man 5 g krystallisiertes Zinnchlorid unter Schütteln in der Kälte in einem 5 ccm fassenden Maßzylinder in Wasser auf 5 ccm auf. Man richtet sich ferner drei Filterchen, welche je 2 ccm fassen. Die lebhaft siedende Lösung versetzt man zunächst mit 3 ccm der Zinnchloridlösung, filtriert 1—1 $^{1}/_{2}$ ccm ab und prüft mit 5 ccm Molybdatlösung unter gelindem Erwärmen, ob noch Phosphorsäure vorhanden ist. Ist dies der Fall, so fügt man zu der siedenden Lösung nochmals 1 ccm der Zinnlösung (bei ganz schwacher Reaktion nur 0.5 ccm) und prüft von neuem. Dies wird so lange fortgesetzt, bis, wie oben ausgeführt, die Probe vollkommen wasserhell bleibt und höchstens am Meniscus eine kaum sichtbare Gelbfärbung zeigt. Nach zwei- oder längstens dreimaliger Prüfung wird dies erreicht sein. Man filtriert nun die Gesamtmenge siedend heiß an der Saugpumpe ab (doppeltes Filter). Sollten hierbei die ersten Anteile opalescierend durchlaufen, so gießt man sie nochmals durch das gleiche Filter, worauf sie absolut klar filtrieren müssen (Nachwaschen mit heißem Wasser; Risse im Niederschlage mit Finger beseitigen). Das Filtrat wird sodann mit etwas verdünnter Salzsäure versetzt und in gelinder Wärme mit H_2S behandelt, wobei geringe Mengen von Zinnsulfid ausfallen. Das Ansäuern ist erforderlich, damit nicht auch Zink ausfällt. Das SnS_2 wird dann abfiltriert (falls anfangs trübe, nochmals durchgießen), worauf der normale Analysengang erfolgen kann (Salmiak, Ammoniak und Schwefelammonium). Ist der Zinnphosphat-Niederschlag grünlich gefärbt, so prüft man ihn mit Natronlauge und Wasserstoffsuperoxyd auf Chrom.

Der Erfahrene kann sich diese Operationen, die im Vergleich zur alten Methode nur kurze Zeit erfordern, dadurch noch vereinfachen, daß das Ausfällen der geringen Menge von Zinn mit Schwefelwasserstoff unterbleibt, daß man vielmehr das Filtrat vom Zinnphosphat-Niederschlage sogleich mit Salmiak, Ammoniak und nicht zu wenig überschüssigem Schwefelammonium versetzt, wobei das Zinn als Sulfostannat in Lösung bleibt. In diesem Falle muß nur der Schwefelammonium-Niederschlag gut ausgewaschen werden. Zersetzt man nun vor der Fällung der alkalischen Erden das überschüssige Schwefelammonium mit verdünnter Salzsäure, so fällt an dieser Stelle das Zinnsulfid mit dem Schwefel aus, und dies bietet noch einen zweiten Vorteil. Während sonst der Schwefel sich hierbei zuweilen kolloidal abscheidet, wird er hier durch das Zinnsulfid niedergerissen, so daß er stets leicht filtrierbar ist. Wir setzen deshalb nach dieser Beobachtung allgemein bei allen Analysen dem Schwefelammonium-Filtrate vor dem Ansäuern einige Tropfen einer verdünnten Zinnchloridlösung hinzu.

Wieweit die beschriebene Methode für die quantitative Analyse verwendbar ist, vermögen wir heute nicht zu entscheiden. Natürlich handelt es sich nur um die Bestimmung der Kationen bei Gegenwart von Phosphorsäure. Wir überlassen die Beantwortung dieser Frage gern den Interessenten. Da wir naturgemäß nicht alle Kombinationen erschöpfen konnten, so wären wir den Fachgenossen dankbar, wenn sie uns von event. Schwierigkeiten freundlichst in Kenntnis setzen würden.

Berichtigungen.

Jahrg. 49, Heft 13, S. 2041, 91 mm v. v. lies: »μ, N,N'-Trimethyl-benzimidazolinol« statt »μ, v-Trimethyl-benzimidazolinol«.

» 49, » 13, S. 2048, 142 mm v. o. lies: »Dibenzoyl-diindolyl« statt »Diindolyl«.

Buchdruckerei A. W. Schade, Berlin N., Schulzendorferstraße 26.

Sitzung vom 23. Oktober 1916.

Vorsitzender: Hr. B. Lepsius, Vizepräsident.

Das Protokoll der Sitzung vom 24. Juli wird genehmigt.

Der Vorsitzende begrüßt die auswärtigen Mitglieder, Hrn. P. Friedländer, Darmstadt, Hrn. E. Ott, Münster und Hrn. E. H. Riesenfeld, Freiburg i. B. und macht sodann der Versammlung die folgenden Mitteilungen:

»Seit unserer letzten Sitzung wurde uns der Tod von Hrn. Dr.

W. STORTENBECKER,

Lehrer an der Höheren Kriegsschule im Haag, gemeldet. Dem Verstorbenen, der nur ein Alter von 54 Jahren erreicht hat, verdankt das Gebiet der Mischkrystalle wertvolle Beiträge. In seiner Erstlingsarbeit über die Gleichgewichtszustände zwischen Chlor und Jod (1888) lieferte er ein besonders schönes Beispiel für die Anwendung der Phasenlehre.

Von den Mitgliedern der Gesellschaft sind auf dem Felde der Ehre gefallen:

Dr. G. Engelberg, Berlin,
Dr. F. Flade, Marburg,
Dipl.-Ing. R. Taud, Dresden.

Ich bitte, sich zum Andenken der Verstorbenen erheben zu wollen.

Mit dem Eisernen Kreuz I. Klasse wurde ausgezeichnet: Hr. Prof. Dr. H. v. Euler, Stockholm; ferner erhielten das Eiserne Kreuz II. Klasse die HHrn.: Dr. R. Jacoby, Berlin-Wilmersdorf und Dr. W. Peter, Höchst a. M.

Hrn. Geh. Hofrat Prof. Dr. Richard Meyer, Braunschweig, wurden zu seinem 70. Geburtstag am 20. Juli 1916 in einem ausführlichen Schreiben des Präsidenten die herzlichsten Glückwünsche der Gesellschaft dargebracht; Hr. R. Meyer hat darauf dem Vorstande brieflich seinen wärmsten Dank ausgesprochen.«

Als außerordentliche Mitglieder sind aufgenommen die HHrn.:

Bauch, H., Würzburg;
Klotz, J. R. M., New York, N. Y.;
Schmelzer, Alb., Marburg;
Drathen, E. v., Charlottenburg;
Burger, Bruno, Nürnberg.

Als außerordentliche Mitglieder werden vorgeschlagen die HHrn.:

Schumann, Dr. L., Chem. Institut der Kgl. Tierärztl. Hochschule, Berlin (durch G. Schroeter und L. Lichtenstadt);

Voter, P. Conant, 25 College Street, Middlebury, Vermont, U. S. A. (durch M. T. Bogert und Ch. Baskerville);

Bahr, Dr. H., Universität, Göttingen (durch O. Wallach und W. Borsche);

Kallenberg, Sten, Technische Hochschule, Stockholm (durch B. Holmberg und J. M. Lovén);

Moeller, Dr., Gerb- und Farbstoffwerke H. Renner & Co. A.-G., Hamburg 27 (durch B. Lepsius und F. Mylius);

Osa, Dr. A. S. de, Reichstagsufer 3, Berlin NW. (durch C. Neuberg und W. Marckwald);

Silbermann, Dr. Th., Gr. Steinstr. 54/55, Halle a. S. (durch F. Sachs und F. Mylius);

Burgstaller, Dr. S., Steglitzerstr. 11, Berlin W. 35
Schäfer, Dr. A., Beim Strohhause 7, Hamburg
(durch B. Lepsius und F. Mylius).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

661. Meyer, V., Jacobson, P. Lehrbuch der organischen Chemie. Herausgegeben von P. Jacobson. II. Bd.: Cyclische Verbindungen — Naturstoffe. 3. Teil: Heterocyclische Verbindungen. 2. Abtlg. 1. u. 2. Aufl. Leipzig 1916.

1820. Arzneibuch für das Deutsche Reich, Ergänzungsbuch, Berlin 1916.
Deutsche Bücherei des Börsenvereins der Deutschen Buchhändler, Denkschrift zur Einweihung. Leipzig 1916.
Schimmel & Co. — Miltitz, Bericht. Oktober 1916.

In der Sitzung wurde von Hrn. W. Marckwald folgender Vortrag gehalten:

W. Elsholz † und W. Marckwald: Über die Zusammensetzung des Uranoxyds in den Pechblenden.

Der Vorsitzende: B. Lepsius.

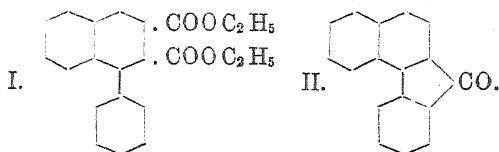
Der Schriftführer: F. Mylius.

Mitteilungen.

254. Paul Pfeiffer: Über das 3.4-Benzofluorenon.

(Eingegangen am 9. September 1916.)

Ich habe vor einigen Jahren (1907) in Gemeinschaft mit W. Möller[1]) gezeigt, daß sich der Phenyl-propiolsäureester beim Erhitzen zum 1-Phenyl-naphthalin-dicarbonsäureester-2.3 (I.) (Schmp. 127—128°) polymerisiert, der beim Verseifen mit wäßrigem oder alkoholischem Kali leicht in das Kaliumsalz der Estersäure, $(C_6H_5)^1C_{10}H_5(COOC_2H_5)^2(COOH)^3$, übergeht. Als wir das

I. $.\,COOC_2H_5$ $.\,COOC_2H_5$ II. CO.

Ca-Salz dieser Säure mit $Ca(OH)_2$ trocken destillierten, erhielten wir in geringer Ausbeute einen aus Methylalkohol in braungelben, goldgelb durchscheinenden, glänzenden Nadeln krystallisierenden Körper vom Schmp. 157°, den wir als das damals noch unbekannte 3.4-Benzofluorenon (II.) ansprachen. Eine Analyse konnte aus Substanzmangel nicht durchgeführt werden.

Dieses Benzofluorenon ist inzwischen (siehe Heft 10 der diesjährigen »Berichte«) von Schaarschmidt[2]) auf eindeutigem Wege dargestellt und scharf charakterisiert worden. Schaarschmidt glaubt nun, daß unser Produkt mit seinem Benzofluorenon nicht identisch sei. In dieser Beziehung irrt er sich. Er hebt für seine Verbindung als charakteristisch hervor, daß sie aus wenig heißem Eisessig zunächst in schön gelben Nadeln auskrystallisiert, die das ganze Gefäß erfüllen, sich aber bald in derbe, orangefarbene Krystalle umwandeln, deren Schmelzpunkt bei 161° liegt. Genau so verhält sich auch unsere Verbindung. Eine alte Substanzprobe gab beim Krystallisieren aus wenig heißem Eisessig ebenfalls dünne gelbe Nadeln, die in wenigen Minuten in derbere, orange Krystalle übergingen; als Schmelzpunkt fand ich bei der Eisessigprobe 160°. Das Umwandlungsprodukt des obigen sauren Esters ist also in der Tat, wie Möller und ich damals vermuteten, 3.4-Benzofluorenon.

Zürich, im August 1916.

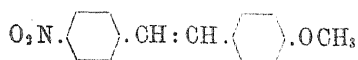
[1]) B. 40, 3839 [1907]. [2]) B. 49, 1444 [1916].

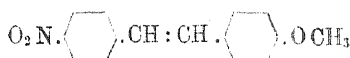
255. Paul Pfeiffer: Untersuchungen auf dem Grenzgebiet zwischen Isomerie und Polymorphie. II.[1]).

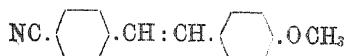
[Unter experimenteller Mitarbeit von J. Klinkert und A. v. Pollitzer.]

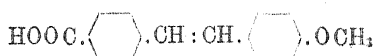
(Eingegangen am 9. September 1916.)

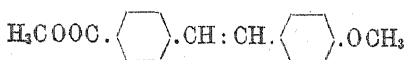
Gemäß den Angaben in der ersten Mitteilung lassen sich eine ganze Reihe von Nitro-methoxy-stilbenen in zwei verschiedenfarbigen Formen fassen, einer gelben und einer orangen:

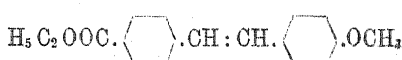
$O_2N.C_6H_4.CH:CH.C_6H_4.OCH_3$

Schmp. 132—134°
orangestichig gelbe Tafeln
grünstichig gelbe, dünne Nadeln

$O_2N.C_6H_3(CN).CH:CH.C_6H_4.OCH_3$

Schmp. 198°
orangerote Blättchen
gelbes Pulver

$NC.C_6H_3(NO_2).CH:CH.C_6H_4.OCH_3$

Schmp. 157—158°
orangefarbene Krystalle
gelbe Blättchen

$HOOC.C_6H_3(NO_2).CH:CH.C_6H_4.OCH_3$

Schmp. 250°
orangefarbenes Pulver
gelbe Nädelchen

$H_3COOC.C_6H_3(NO_2).CH:CH.C_6H_4.OCH_3$

Schmp. 117—118°
orangegelbe, flache Nadeln
gelbe, lange Nadeln

$H_5C_2OOC.C_6H_3(NO_2).CH:CH.C_6H_4.OCH_3$

Schmp. 103—104°
orangefarbene Täfelchen
gelbe, lange Nadeln

$CH_3.CO.NH.C_6H_3(NO_2).CH:CH.C_6H_4.OCH_3$

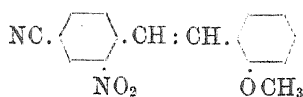
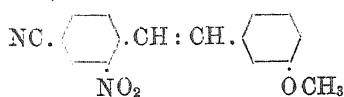
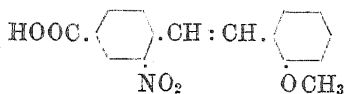
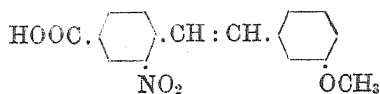
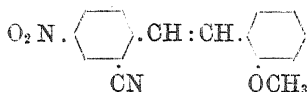
Schmp. 181°
orangerote Blättchen
gelbe Nädelchen

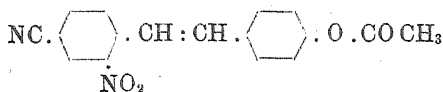
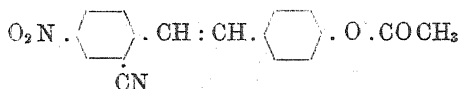
$C_6H_5.CO.NH.C_6H_3(NO_2).CH:CH.C_6H_4.OCH_3$

Schmp. 172°
derbe, orangerote Krystalle
gelbe Blättchen.

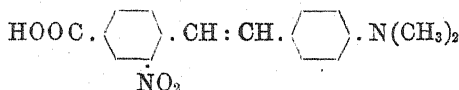
In all diesen Verbindungen steht die Methoxygruppe in *para*-Stellung zur Äthylenlücke. Analoge Verbindungen mit *ortho*- und *meta*-ständiger Methoxygruppe lassen sich ebenfalls leicht darstellen; sie treten aber, soweit unsere bisherigen Erfahrungen reichen, nur in einer einzigen Form auf[2]):

[1]) B. 48, 1777 [1915].

[2]) Über ihre Darstellung siehe den experimentellen Teil.

$NC.\langle\quad\rangle.CH:CH.\langle\quad\rangle$
$NO_2 \qquad OCH_3$
gelbe Nadeln; Schmp. 183°

$NC.\langle\quad\rangle.CH:CH.\langle\quad\rangle$
$NO_2 \qquad OCH_3$
glänzende, gelbe Nadeln;
Schmp. 163—164°

$HOOC.\langle\quad\rangle.CH:CH.\langle\quad\rangle$
$NO_2 \qquad OCH_3$
grünstichig gelbe Krystalle;
Schmp. 230°

$HOOC.\langle\quad\rangle.CH:CH.\langle\quad\rangle$
$NO_2 \qquad OCH_3$
grünstichig gelbe Nadeln;
Schmp. 240°

$O_2N.\langle\quad\rangle.CH:CH.\langle\quad\rangle$
$CN \qquad OCH_3$
goldgelbe Nädelchen; Schmp. 146—148°.

Ebenso konnten die beiden Acetoxyverbindungen:

$NC.\langle\quad\rangle.CH:CH.\langle\quad\rangle.O.COCH_3$
NO_2
gelbes, krystallines Pulver; Schmp. 186°

$O_2N.\langle\quad\rangle.CH:CH.\langle\quad\rangle.O.COCH_3$
CN
gelbe, wollige Nadeln; Schmp. 176°

nur in einer Form isoliert werden; dagegen stellen sich die entsprechenden freien Oxyverbindungen, über die später berichtet werden soll, wieder vollständig den analogen *p*-Methoxyverbindungen an die Seite; sie existieren in einer gelben und einer orangen Modifikation.

Bei Nitro-dimethylamino-stilbenen haben wir bisher keine Anzeichen von Farbendimorphismus beobachtet, auch nicht bei der neuerdings dargestellten Säure:

$HOOC.\langle\quad\rangle.CH:CH.\langle\quad\rangle.N(CH_3)_2$
NO_2
fast schwarze, breite Nadeln; Schmp. 263°.

Natürlich darf aus solchen negativen Versuchen nicht der Schluß gezogen werden, daß die betreffenden Stilbene überhaupt nicht in zwei verschiedenen Formen existieren. Die Bedingungen, unter denen man die labilen Modifikationen erhalten kann, wechseln so sehr von Fall zu Fall, daß es vielfach reiner Zufall ist, daß man sie überhaupt findet.

Die eingehende Untersuchung der gelben und orangen Formen der Nitromethoxystilbene hat uns nun gezeigt, daß wir es hier mit einer ganz typischen Übergangserscheinung zwischen Polymorphismus und chemischer Isomerie zu tun haben.

Zunächst ist zu betonen, daß die beiden Formen der Nitro-methoxy-stilbene nur in festem Zustand existenzfähig sind. Es gelang uns nicht, aus den verschiedenfarbigen Stilbenen mit einem und demselben Lösungsmittel verschiedenfarbige Lösungen herzustellen. Die Lösungen waren immer identisch. Aber auch im festen Zustand ist die eine der beiden Formen meist recht labil, indem sie schon vor dem Schmelzen in die bei der betreffenden Temperatur stabile Form übergeht; diese kann je nach dem vorliegenden Fall die gelbe oder orange sein. Wir beobachten so für jedes Formenpaar nur einen einzigen Schmelzpunkt.

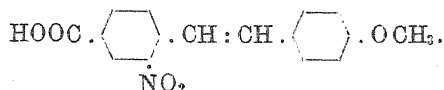
Trotzdem man also annehmen sollte, daß es sich hier um ganz charakteristische Beispiele von reinem Dimorphismus handelt, und noch dazu um recht unbeständige Lagerungen bei den labilen Formen, so lassen sich doch in bestimmten Fällen sowohl die gelben wie die orangen Formen scharf durch Additions- und Abspaltungsreaktionen charakterisieren. Damit aber solche Reaktionen gelingen, ist es unbedingt notwendig, daß man direkt die festen Verbindungen untersucht und Lösungsvorgänge, zum mindesten solche, die eine meßbare Zeit andauern, vollständig ausschließt.

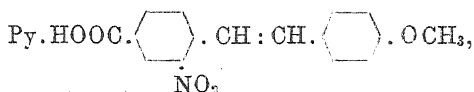
Zunächst einige Angaben über das oben erwähnte 2-Nitro-4-benzoylamino-4'-methoxy-stilben. Dieses Stilbenderivat gibt eine gelbe Molekülverbindung mit Essigsäure, eine orangefarbene mit Trichlor-essigsäure. Beim Erhitzen auf dem Wasserbad verwittern die beiden Additionsprodukte unter Abgabe der angelagerten Essigsäure- resp. Trichlor-essigsäure-Moleküle; hierbei liefert, unter »Umkehr der Farbe«, die gelbe Essigsäure-Verbindung die orangefarbene, die orange Trichlor-essigsäure-Verbindung die gelbe Modifikation des Stilbenkörpers:

$C_{22}H_{18}O_4N_2, CH_3.COOH$	$C_{22}H_{18}O_4N_2, CCl_3.COOH$
gelbe Mol.-Verbindung	orange Mol.-Verbindung
↓ Erhitzen	↓ Erhitzen
$C_{22}H_{18}O_4N_2$	$C_{22}H_{18}O_4N_2$
orange Form	gelbe Form.

Wir müssen also die orange Form unseres Stilbenderivats als Grundkörper des gelben und die gelbe Form des Stilbenderivats als Grundkörper des orangen Additionsprodukts auffassen. Leider gelang es in diesem Falle nicht, die beiden Formen des Stilbenderivats

wieder rückwärts in die zugehörigen Molekülverbindungen überzuführen und so reversible Beziehungen zwischen den Grundkörpern und ihren Additionsprodukten herzustellen. Dafür erreichten wir aber unser Ziel einer eindeutigen, chemischen Charakterisierung der verschiedenfarbigen Nitro-methoxy-stilben-Formen in schönster Weise bei der Säure:

$$HOOC.C_6H_3(NO_2).CH:CH.C_6H_4.OCH_3.$$

Diese Säure tritt, wie schon in der ersten Mitteilung erwähnt, in einer gelben und einer orangen Modifikation auf. Neuerdings konnte nun auch ihr Pyridin-Salz,

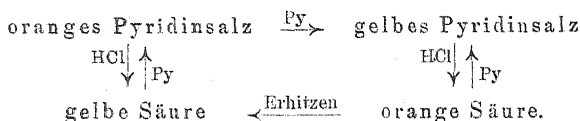
$$Py.HOOC.C_6H_3(NO_2).CH:CH.C_6H_4.OCH_3,$$

in zwei verschiedenfarbigen Formen gefaßt werden. Läßt man die Säure langsam aus viel Pyridin krystallisieren, so erhält man das Pyridinsalz in schönen gelben Nädelchen. Aus einer Lösung der Säure in Pyridin, die so konzentriert ist, daß die Krystallisation des Pyridinsalzes beim Erkalten schon in der warmen Flüssigkeit einsetzt, scheidet sich meist ein krystallinisches orangefarbenes Salz aus, dem aber fast immer etwas des gelben Salzes beigemischt ist. Da sich die beiden Salze von verschiedenen Zentren aus strahlenförmig in der Flüssigkeit ausbreiten, so lassen sie sich leicht mechanisch von einander trennen.

Wichtig ist vor allem das Verhalten der beiden verschiedenfarbigen, gleich zusammengesetzten Pyridinsalze gegen wäßrige Salzsäure. Das orangefarbene Pyridinsalz geht beim Eintragen in Salzsäure in die gelbe, das gelbe Pyridinsalz bei gleicher Behandlung in die orangefarbene Säure über. Die so gewonnenen beiden Säuren lassen sich nun bei sehr vorsichtigem Arbeiten wieder rückwärts in die zugehörigen Pyridinsalze überführen. Fügt man zur festen gelben Säure etwas mehr als die berechnete Menge Pyridin, so entsteht sofort das orange Pyridinsalz; ebenso bildet sich aus der festen orangen Säure mit Pyridin sofort das gelbe Pyridinsalz. Ein größerer Überschuß von Pyridin wirkt bei diesen Reaktionen dadurch sehr schädlich, daß sich Lösungen der Säuren in Pyridin bilden, aus denen dann, da ja die beiden Säuren identische Lösungen geben, je nach den äußeren Bedingungen sowohl das eine wie das andere Pyridinsalz auskrystallisieren kann.

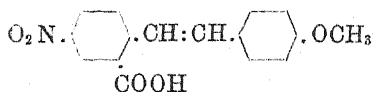
Nach diesen Versuchen herrschen zwischen den beiden Formen der Säure und denen ihres Pyridinsalzes durchaus eindeutige rever-

sible Beziehungen; es gehören einerseits gelbe Säure und oranges Pyridinsalz, andererseits orange Säure und gelbes Pyridinsalz zu einander.

Berücksichtigen wir nun die leichte Umwandelbarkeit der orangen in die gelbe Säure beim Erhitzen und beim Stehen mit Alkohol, ferner die Bildung des gelben Pyridinsalzes aus dem orangen bei längerer Berührung mit Pyridin, so erhalten wir für die gegenseitigen Beziehungen der Säure- und Pyridinsalz-Formen das folgende zusammenfassende Schema:

$$\begin{array}{ccc} \text{oranges Pyridinsalz} & \xrightarrow{\text{Py}} & \text{gelbes Pyridinsalz} \\ \text{HCl}\downarrow\uparrow\text{Py} & & \text{HCl}\downarrow\uparrow\text{Py} \\ \text{gelbe Säure} & \xleftarrow{\text{Erhitzen}} & \text{orange Säure.} \end{array}$$

Wir entnehmen dieser Zusammenstellung, daß unsere 4 Verbindungen durch einen Kreisprozeß mit einander verknüpft sind; ferner kommt in dem Schema gut zum Ausdruck, daß die Verwandlungen von Salz und Säure in einander unter »Farbenumkehr« verlaufen, so daß hier ganz ähnliche Verhältnisse herrschen, wie bei den Beziehungen zwischen den verschiedenfarbigen Formen des Benzoyl-amino-nitro-methoxy-stilbens und ihren Additionsprodukten. Während also die Molekülverbindungen der hochfarbigen (gelben) Formen unter Farbvertiefung entstehen, tritt bei der Bildung der Molekülverbindungen der tieffarbigen (orangen) Formen Farberhöhung ein. Die erstere Erscheinung ist uns von der Chemie der Chinhydrone, Halochromieverbindungen usw. her ganz geläufig; dagegen ist der letztere Fall bisher recht selten beobachtet worden.

Wir hofften nun, daß sich die Stilben-*o*-carbonsäure,

$$O_2N.C_6H_3(COOH).CH:CH.C_6H_4.OCH_3$$

(Darstellung siehe im experimentellen Teil), in ihrem Verhalten gegen Pyridin ganz der obigen *p*-Carbonsäure an die Seite stellen würde; das ist aber nicht der Fall. Zwar gelang es uns, ein gelbes und ein oranges Pyridinsalz[1]) der neuen Säure darzustellen; beim Verwittern und beim Behandeln mit Salzsäure gaben aber beide Salze ein und dieselbe Säure.

Über die Theorie der beobachteten Erscheinungen läßt sich kurz Folgendes sagen: Da unsere verschiedenfarbigen Formen nur im krystallisierten Zustand existenzfähig sind, so haben wir es nach der üblichen Terminologie mit Polymorphismus zu tun. Da sich aber

[1]) Das gelbe Pyridinsalz besitzt 1, das orangefarbene $1^1/_2$ Mol. Pyridin.

andererseits diese Formen chemisch scharf charakterisieren lassen, indem eindeutige reversible Beziehungen zwischen den Angehörigen zweier verschiedener Formenpaare existieren, so müssen wir sie eigentlich zu den chemischen Isomeren rechnen.

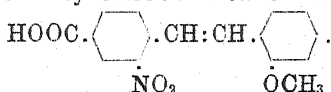
Wir haben also, wie schon oben angedeutet, typische Übergangserscheinungen zwischen Isomerie und Polymorphie vor uns. In Anlehnung an Schaum[1]) sprechen wir hier zweckmäßig von Kryptoisomerie.

Diese Kryptoisomerie muß jedenfalls darauf beruhen, daß in den Molekülen der kryptoisomeren Formen irgendwelche Verschiedenheiten vorhanden sind, die dadurch zustande kommen, daß sich die Moleküle der Nitro-methoxy-stilbene in den farbverschiedenen Formen auf verschiedene Art und Weise durch Absättigung von Nebenvalenzen zu Krystallgebilden zusammenlagern. Unsere Struktur- und Stereoformeln reichen aber nicht mehr aus, um diese »Verschiedenheiten« zu deuten. Von einer gewöhnlichen Äthylen-Stereoisomerie kann bei der Identität der Lösungen unserer Kryptoisomeren keine Rede sein; ebensowenig kann es sich um eine besondere Art von Strukturisomerie handeln, da in dem Molekül eines Nitro-methoxy-stilbens überhaupt keine leicht verschiebbaren Atome vorkommen. Auch die Annahme von verschiedenartigen Nebenvalenz-Absättigungen innerhalb der Moleküle der farbverschiedenen Formen führt uns, vorläufig wenigstens, nicht viel weiter, da es sich nur um die Aufstellung unbeweisbarer Hypothesen handeln könnte.

Es ist unbedingt erforderlich, zunächst einmal das experimentelle Material erheblich zu vermehren, um dann aus den Tatsachen heraus eine weitere Ausgestaltung unserer Strukturformeln, vielleicht auf energetischer Grundlage, zu versuchen[2]).

Experimenteller Teil.

1. 2-Nitro-2'-methoxy-stilben-4-carbonsäure (J. Klinkert),

$$HOOC.C_6H_3(NO_2).CH:CH.C_6H_4(OCH_3).$$

Über die Darstellung des entsprechenden Nitrils siehe Pfeiffer und Braude[3]). Aus 15 g 2-Nitro-4-tolunitril und 12 g *o*-Methoxy-

---

[1]) Siehe z. B. C. **1914**, I, 1136.

[2]) Über einen Versuch, die Existenz farbverschiedener Formen mit den Halochromie-Erscheinungen in Parallele zu bringen, siehe den Schlußabschnitt der ersten Mitteilung.

[3]) B. 48, 1803 [1915].

benzaldehyd wurden bei der Kondensation 18 g reines Stilbenderivat erhalten. Schöne, gelbe Nadeln vom Schmp. 183°.

Zur Verseifung kocht man 10 g Nitril 6 Stunden lang mit einem Gemisch von 300 ccm Alkohol, 300 ccm Wasser und 8 g NaOH. Beim Erkalten scheidet sich das Kaliumsalz der Säure in gelben Krystallen ab. Es wird abgesaugt und mit HCl in die freie Säure übergeführt, die sich gut aus heißem Eisessig umkrystallisieren läßt. Ausbeute an reiner Säure 7.5 g.

Die Säure bildet — aus Eisessig krystallisiert — goldgelbe, glänzende Nadeln vom Schmp. 230°, die 1 Mol. Essigsäure enthalten. Beim Verwittern der Krystalle an der Luft bleibt die $CH_3.COOH$-freie Säure als grünstichig gelbes Pulver von obigem Schmelzpunkt zurück. Aus Dichloressigsäure krystallisiert die Stilben-carbonsäure in goldstichig gelben, glänzenden Blättchen, die ebenfalls grünstichig gelb verwittern.

Aus Propionsäure und Trichlor-essigsäure erhält man unsere Säure in grünstichig gelben Krystallen, die frei von Lösungsmittel sind. Aus der Lösung in Pyridin scheidet sich das Pyridin-Salz der Säure in flachen, durchsichtigen gelben Nadeln aus, deren Farbe nicht so rein gelb ist, wie die des $CH_3.COOH$-Additionsproduktes. Beim Erhitzen des Pyridinsalzes und beim Behandeln desselben mit HCl wird die gewöhnliche grünstichig gelbe Säure zurückgebildet.

0.01 g Säure löst sich in 1 ccm Trichlor-essigsäure orangegelb, in 1 ccm Essigsäure, Propionsäure und Alkohol grünstichig gelb; 1 ccm Benzol nimmt die Substanz ebenfalls grünstichig gelb auf, ein Teil der Substanz bleibt ungelöst.

$CH_3.COOH$-Additionsprodukt. 0.1444 g Sbst.: bei 120° Gewichtsverlust 0.0236 g. — 0.3386 g Sbst.: bei 140° Gewichtsverlust 0.0570 g. — 0.1671 g Sbst.: 5.9 ccm N (18°, 717 mm). — 0.1949 g Sbst.: 7.15 ccm N (19°, 716 mm).

$C_{16}H_{13}O_5N, CH_3.COOH$. Ber. $CH_3.COOH$ 16.71, N 3.90.
Gef. » 16.21, 16.83, » 3.91, 4.04.

$CHCl_2.COOH$-Additionsprodukt. 0.1079 g Sbst.: bei 140° Gewichtsverlust 0.0344 g.

$C_{16}H_{13}O_5N, CHCl_2.COOH$.
Ber. $CHCl_2.COOH$ 30.14. Gef. $CHCl_2.COOH$ 31.88.

Kaliumsalz. Das aus Wasser krystallisierte Kaliumsalz der Säure bildet weißlich gelbe, glänzende Nädelchen, die beim Erhitzen ihren Wassergehalt verlieren, wobei die Farbe in orangegelb übergeht; an der Luft nimmt das erhitzte Salz wieder die ursprüngliche Farbe an. Mit HCl gibt das K-Salz die gewöhnliche grünstichig gelbe Säure.

Hydrat. 0.2356 g Sbst.: bei 140° Gewichtsabnahme 0.0122 g.

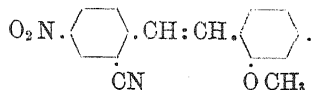
Monohydrat. Ber. H_2O 5.07. Gef. H_2O 5.18.

Wasserfreies Salz. 0.1340 g Sbst.: 0.0342 g K_2SO_4. — 0.1461 g Sbst.: 0.0377 g K_2SO_4.

$C_{16}H_{12}O_5NK$. Ber. K 11.60. Gef. K 11.45, 11.58.

2. 2-Cyan-4-nitro-2'-methoxy-stilben (A. v. Pollitzer),

$O_2N.\langle\quad\rangle.CH:CH.\langle\quad\rangle.$

CN OCH$_3$

Man erhitzt in einem Kolben mit Steigrohr ein Gemisch von 9.5 g *p*-Nitro-*o*-tolunitril, 7.3 g Salicylaldehyd-methyläther und 10 Tropfen Piperidin langsam auf 150°. Nach 1½ Stunden gießt man das Reaktionsprodukt noch warm in eine Schale, zerreibt die erstarrte Substanz und wäscht sie mit Alkohol. Schmelzpunkt des Rohprodukts 140°. Ausbeute gut. Nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig: schöne goldgelbe Nädelchen vom Schmp. 146—148°; schwer löslich in siedendem Alkohol, leichter löslich in Eisessig.

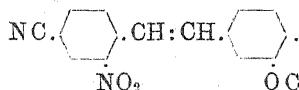
Die Verseifung des Nitrils erfolgt außerordentlich schwer; bei achtstündigem Kochen mit wäßriger KOH werden nur ganz geringe Mengen der zugehörigen Säure erhalten. Siehe hierzu das Verhalten der entsprechenden 4'-Methoxyverbindung.

7.320 mg Sbst.: 0.666 ccm N (19°, 727 mm).

$C_{16}H_{12}O_3N_2$. Ber. N 10.01. Gef. N 10.17.

3. 4-Cyan-2-nitro-3'-methoxy-stilben (J. Klinkert),

$NC.\langle\quad\rangle.CH:CH.\langle\quad\rangle.$

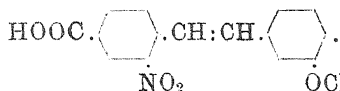
NO_2 OCH$_3$

Man erhitzt ein Gemisch von 15 g *o*-Nitro-*p*-tolunitril, 11.5 g *m*-Methoxy-benzaldehyd und 4 ccm Piperidin in einem Kolben mit Steigrohr allmählich auf 150°. Nach 1½ Stunden ist die Reaktion beendet; eine höhere Temperatur ist zu vermeiden, da oberhalb 150° leicht Verharzung eintritt. Das braune Reaktionsprodukt wird in einer Schale so oft mit Alkohol verrieben, bis die Masse nach dem Absaugen auf der Nutsche hellgelb geworden ist.

Beim Umkrystallisieren aus heißem Eisessig erhält man glänzende, etwas grünstichig gelbe Nadeln vom Schmp. 163—164°, die beim Erhitzen ihre Farbe nicht wesentlich ändern. Ausbeute 16.5 g. Schwer löslich in Alkohol, Äther und Ligroin, besser löslich in Benzol, relativ gut löslich in Eisessig.

0.1342 g Sbst.: 12.05 ccm N (19°, 730 mm). — 0.1248 g Sbst.: 11.3 ccm N (18°, 728 mm).

$C_{16}H_{12}O_3N_2$. Ber. N 10.01. Gef. N 10.08, 10.18.

4. 2-Nitro-3'-methoxy-stilben-4-carbonsäure (J. Klinkert),

HOOC.⟨ ⟩.CH:CH.⟨ ⟩.
NO_2 OCH_3

Man erwärmt 10 g Nitril auf dem Wasserbad am Rückflußkühler 6 Stunden lang mit einem Gemisch von 200 ccm Wasser, 200 ccm Alkohol und 8 g KOH. Es tritt vollständige Lösung ein. Beim Abkühlen krystallisiert das K-Salz der gesuchten Säure aus; das Salz wird abgesaugt und durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure in die freie Säure übergeführt. Diese wird aus siedendem Eisessig umkrystallisiert. Ausbeute 8 g.

Grünstichig gelbe Nadeln, die gegen 180° eine reiner gelbe Farbe annehmen und bei 240° schmelzen. Im Gegensatz zur entsprechenden *o*-Methoxyverbindung gibt die Säure kein CH_3.COOH-Additionsprodukt; sie ist unlöslich in Wasser und Ligroin, sehr schwer löslich in Äther, besser löslich in Benzol, relativ leicht löslich in Eisessig.

Bei 140° keine Gewichtsabnahme.

0.2297 g Sbst.: 9.7 ccm N (19°, 725 mm). — 0.2382 g Sbst.: 10.3 ccm N (20°, 728 mm).

$C_{16}H_{13}O_5N$. Ber. N 4.69. Gef. N 4.72, 4.82.

Kaliumsalz. Das Kaliumsalz der Säure — gewonnen durch Lösen der Säure in wenig heißer, nicht zu verdünnter Kalilauge und langsame Abkühlung der Lösung — bildet glänzende, orangestichig gelbe Blättchen, die mit HCl in die gewöhnliche Säure übergehen. Beim Erhitzen bleiben die Kryställchen in ihrer Farbe fast unverändert; das erhitzte Kaliumsalz ist weniger tieffarbig als das erhitzte Natriumsalz. Der Analyse nach enthält das lufttrockne Salz ½ Mol. H_2O.

0.1918 g lufttr. Sbst. gaben beim Erhitzen 0.0044 g H_2O.

Ber. H_2O 2.59. Gef. H_2O 2.29.

0.1715 g getrocknete Sbst.: 0.0440 g K_2SO_4. — 0.1497 g getrocknete Sbst.: 0.0382 g K_2SO_4.

$C_{16}H_{12}O_5NK$. Ber. K 11.57. Gef. K 11.51, 11.45.

Natriumsalz. Die Darstellung des Natriumsalzes der Reihe entspricht der des Kaliumsalzes. Goldgelbe, glänzende Nädelchen, die 2 Mol. H_2O enthalten. Beim Erhitzen werden die Nädelchen orange, an der Luft nehmen sie allmählich wieder ihre ursprüngliche Farbe an. HCl gibt die gewöhnliche Säure der Reihe.

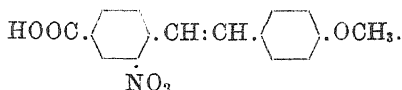
0.1270 g lufttr. Sbst. verloren beim Erhitzen 0.0130 g H_2O.

Dihydrat Ber. 10.06. Gef. 10.02% H_2O.

0.1085 g wasserfreie Sbst.: 0.0247 g Na_2SO_4. — 0.1390 g wasserfreie Sbst.: 0.0314 g Na_2SO_4.

$C_{16}H_{12}O_5NNa$. Ber. Na 7.14. Gef. Na 7.37, 7.31.

5. 2-Nitro-4'-methoxy-stilben-4-carbonsäure,

HOOC.⟨⟩.CH:CH.⟨⟩.OCH_3.
NO_2

Näheres über die Darstellung der gelben und orangen Form der Säure siehe B. **48**, 1801 [1915]; ferner sind die Angaben im Abschnitt »Die Pyridinsalze und ihre Umwandlungen« nachzulesen.

Erhitzt man die orangefarbene Säure im Schmelzpunktröhrchen auf etwa 140°, so geht sie in die gelbe Säure über. Gegen 200° färbt sich die gelbe Säure wieder ausgesprochen orangefarben; bei dieser Farbveränderung haben wir es mit einer Thermochromie-Erscheinung zu tun, indem die orange Farbe beim Abkühlen wieder der gelben Farbe Platz macht. Überschichtet man die orangefarbene Säure mit etwas Alkohol, so wandelt sie sich allmählich, wohl durch die Lösung hindurch, in die gelbe Säure um; diese stellt also — bei gewöhnlicher und auch bei höherer Temperatur — die stabile Form dar.

Die Pyridin-Salze und ihre Umwandlungen.

Am leichtesten läßt sich das gelbe Pyridinsalz darstellen; es entsteht immer dann, wenn eine verdünnte Lösung der Säure in Pyridin bei gewöhnlicher Temperatur langsam verdunstet. Das Salz bildet kleine, glänzende gelbe Nädelchen.

Zur Gewinnung der orangen Form des Salzes stellt man sich am besten eine heiße, fast gesättigte Lösung der Säure (der gelben oder orangen Form) in Pyridin her und läßt sie im verschlossenen Kölbchen freiwillig krystallisieren. Meist scheidet sich dann in der Hauptsache das gesuchte orangefarbene Salz aus, dem aber immer etwas gelbes Salz beigemischt ist. Da nun die beiden Salze von einigen wenigen Punkten aus strahlenförmig krystallisieren, so bietet es keine Schwierigkeit, sie durch einfache mechanische Trennung in vollkommen reiner Form zu erhalten. Wesentlich gefördert wird die Ausscheidung des orangen Salzes durch Einsäen einiger Krystallsplitter desselben in die fast erkaltete konzentrierte Lösung der Säure in Pyridin. Das orange Salz besteht aus kleinen, gelbstichig orangen, glänzenden Nädelchen.

Gelbes Salz. 0.2407 g Sbst. verloren bei 120° 0.0512 g Pyridin.

$C_{16}H_{13}O_5N, C_5H_5N$. Ber. Py 20.90. Gef. Py 21.27.

Oranges Salz. 0.1523 g Sbst. verloren bei 120° 0.0314 g Pyridin.

$C_{16}H_{13}O_5N, C_5H_5N$. Ber. Py 20.90. Gef. Py 20.62.

Wird frisch dargestelltes orangefarbenes Pyridinsalz in kleinen Portionen in wäßrige Salzsäure 1:1 eingetragen, so entsteht reine, gelbe Säure in Form kleiner, gelber, glänzender Nädelchen. Wird das gelbe Pyridinsalz auf gleiche Weise mit Salzsäure behandelt, so bildet sich krystallinische, orangefarbene Säure. Die Versuche sind häufig mit positivem Erfolg wiederholt worden; auch gaben Pyridinsalzproben, die über Nacht auf Ton aufbewahrt worden waren, das gleiche Resultat.

Durch besondere Versuche wurde noch festgestellt, daß die aus den beiden Pyridinsalzen dargestellten verschiedenfarbigen Säuren gleichen Wassergehalt besitzen. Die Säureproben wurden einige Tage lang an der Luft getrocknet und dann analysiert.

Orange Säure. 0.0980 g Sbst. gaben bei 120° 0.0014 g H_2O. Gef. 1.43.
Gelbe Säure. 0.0720 » » » » 0.0012 » » » 1.67.

Beide Säuren sind nach dem Erhitzen auf 120° gelb gefärbt, und beide geben dann mit Pyridin oranges Pyridinsalz.

Besonders vorsichtig muß man bei der rückwärtigen Umwandlung der verschiedenfarbigen Säuren in die verschiedenfarbigen Pyridinsalze verfahren; es treten hier sehr leicht Umlagerungen ein. Man kann z. B. so vorgehen, daß man die Säuren in pyridinhaltigen Äther einträgt. Am besten aber versetzt man die festen Säureproben direkt bei gewöhnlicher Temperatur mit einem ganz geringen Überschuß von reinem Pyridin. Es geht dann die orange Säure in gelbes, die gelbe Säure in oranges Pyridinsalz über. Das so gewonnene gelbe Pyridinsalz ist ganz rein; das orangefarbene Salz aber ist in seiner Nuance etwas gelbstichiger als reinstes, oranges Pyridinsalz, enthält also sicherlich ein wenig der gelben Verbindung beigemischt. Berücksichtigt man nun die Tatsache, daß das orange Pyridinsalz bei der Berührung mit Pyridin allmählich (im Verlaufe einiger Tage) in das gelbe Salz übergeht, also die labile Form darstellt, so ist es verständlich, daß ersteres bei obiger Reaktion in nicht ganz reinem Zustand auftritt.

Die hier beschriebenen Versuche wurden mehrfach mit positivem Erfolg durchgeführt.

Gelbes Pyridinsalz aus oranger Säure[1]). 0.0978 g Sbst. bei 125° 0.0206 g Gewichtsverlust.

Ber. Py 20.90. Gef. Py 21.06.

Oranges Pyridinsalz aus gelber Säure[1]). 0.1133 g Sbst. bei 125° 0.0227 g Gewichtsverlust.

Ber. Py 20.90. Gef. Py 20.04.

[1]) Die analysierten Salze wurden mit Hilfe einer Lösung von Pyridin in Äther dargestellt.

Daß die aus den verschiedenfarbigen Säuren dargestellten verschiedenfarbigen Pyridinsalze bei der Behandlung mit HCl wieder in die Ausgangssäuren übergehen, ist wohl selbstverständlich.

Anilin-Salz. Aus der heißen Lösung der Säure in Anilin scheidet sich beim Erkalten das Anilinsalz als gelbes, krystallinisches Pulver aus. Mit HCl gibt dieses Salz die orangefarbene Säure, der aber ein wenig der gelben Form beigemischt ist.

0.1853 g Sbst. verloren bei 115° 0.0442 g an Gewicht.

$C_{16}H_{13}O_5N, C_6H_5.NH_2$. Ber. 23.73. Gef. 23.85 % Anilin.

Chinolin-Salz. Das Chinolinsalz bildet, aus heißem Chinolin krystallisiert, gelbe Kryställchen, die zur Befreiung von anhaftendem Chinolin gut auf Ton abgepreßt werden müssen. Mit HCl gibt das Salz die orangefarbene Säure.

0.0892 g Sbst. verloren bei 110°, dann bei 130° 0.0284 g Chinolin.

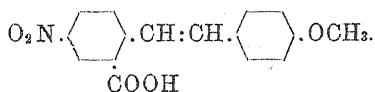
Ber. 30.14. Gef. 31.83 % Chinolin.

Diäthylamin-Salz. Man überschichtet die Säure, gelbe oder orange Form, mit Diäthylamin. Es entsteht ein rein gelbes, krystallinisches Pulver, das auf Ton neben $CaCl_2$ getrocknet wird. HCl führt das Salz in die orange Säure über.

8.285 mg Sbst.: 0.583 ccm N (19°, 726 mm).

$C_{16}H_{13}O_5N, (C_2H_5)_2NH$. Ber. N 7.53. Gef. N 7.86.

6. 4-Nitro-4'-methoxy-stilben-2-carbonsäure,

$O_2N.\langle\quad\rangle.CH:CH.\langle\quad\rangle.OCH_3$.
COOH

Als Ausgangsprodukt zur Darstellung dieser Säure dient das vor kurzem beschriebene Nitril der Reihe. Die Verseifung bot zunächst erhebliche Schwierigkeiten. Alle Versuche, die Verseifung unter den verschiedensten Bedingungen mit HCl oder H_2SO_4 oder alkoholischem KOH durchzuführen, waren vergeblich. Falls die Substanz überhaupt merklich angegriffen wurde, trat weitgehende Verharzung ein. Schließlich wurde gefunden, daß nur die denkbar einfachste Methode: Kochen des Nitrils mit wäßrigem Alkali, sicher zum Ziele führt.

10 g fein zerriebenes Nitril werden im 2 l-Kolben 9 Stunden lang mit einer wäßrigen Lösung von 25 g KOH gekocht. Dann wird heiß filtriert, das Filtrat mit HCl angesäuert und der gelbe Niederschlag abgesaugt. Nun wird der unverseifte Anteil wiederum auf die angegebene Art und Weise mit KOH behandelt. Nach 9-maliger Wiederholung des Versuches ist die Verseifung beendet. Die Gesamtausbeute an roher, braungelber Säure vom Schmp. 205° betrug bei einem Versuch 7.2 g, bei einem zweiten Versuch 6.6 g.

Man reinigt die Säure zweckmäßig über ihr Bariumsalz. Man kocht eine wäßrige Aufschlämmung der Säure mit einem Überschuß von Bariumcarbonat, filtriert, läßt das Filtrat auskrystallisieren und kocht den $BaCO_3$-Rückstand noch so oft mit Wasser aus, wie noch merkliche Mengen des Bariumsalzes mit tiefgelber Farbe in Lösung gehen.

Das Bariumsalz bildet goldgelbe, glänzende Nadeln, die sich beim Erhitzen unter H_2O-Abgabe orange färben. Mit wäßriger Salzsäure behandelt, gibt das Ba-Salz die gesuchte reine Säure, welche aus Eisessig in schönen, glänzenden, goldgelben Nadeln krystallisiert, die ihre Farbe beim Erhitzen nicht wesentlich ändern; sie schmelzen bei 215°.

Die Säure ist unlöslich in Ligroin, wenig löslich in Äther, Chloroform und Benzol, gut löslich in Eisessig und heißem Alkohol. Sie krystallisiert mit einem Molekül H_2O.

Das Kaliumsalz der Säure bildet schöne, gelbe, glänzende Blättchen, die mit HCl die gewöhnliche gelbe Säure geben. Das Pyridinsalz tritt in einer gelben und einer orangen Form auf (s. weiter unten).

0.1972 g lufttrockne Säure verloren bei 130° 0.0112 g H_2O.
Monohydrat. Ber. H_2O 5.68. Gef. H_2O 5.68.

0.1722 g wasserfreie Säure: 7.4 ccm N (17°, 732 mm).
$C_{16}H_{13}O_5N$. Ber. N 4.69. Gef. N 4.87.

Pyridin-Salze.

Oranges Pyridinsalz. Man stellt eine recht konzentrierte heiße Lösung der Säure in Pyridin her und sorgt dafür, daß die Krystallisation einsetzt, bevor die Lösung auf Zimmertemperatur erkaltet ist; sicher kommt man zum Ziel, wenn man einige Kryställchen des gewünschten Salzes zum Einsäen zur Verfügung hat. Das Salz bildet eine rotstichig orange, strahlenförmig krystallinische Masse.

Gelbes Pyridinsalz. Das gelbe Pyridinsalz entsteht meist dann in Form kleiner, grünstichig gelber, zu Rosetten angeordneter Nädelchen, wenn man eine heiße, nicht zu verdünnte Lösung der Säure in Pyridin langsam im Kölbchen erkalten läßt, so daß die Krystallisation erst nach dem Erkalten der Lösung beginnt.

Die Reindarstellung der beiden Pyridinsalze erfordert viel Übung.

Beide Pyridinsalze geben beim Versetzen mit konzentrierter HCl und beim Erwärmen auf 100° die gewöhnliche gelbe Säure. Diese Säure bildet sich auch beim Verwittern der beiden Pyridinsalze beim Liegen an der Luft. Da die Farbe der Säure zwischen der der

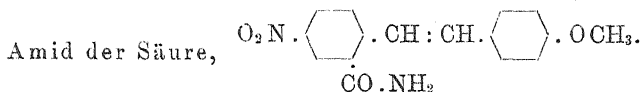
beiden Pyridinsalze liegt, so stellt die Säure vielleicht eine isomorphe Mischung einer grünstichig gelben und einer orangestichig gelben Verbindung dar.

Gelbes Pyridinsalz. 0.1061 g Sbst. verloren bei 120° 0.0212 g Pyridin.

$C_{16}H_{13}O_5N, C_5H_5N$. Ber. Py 20.90. Gef. Py 19.98.

Oranges Pyridinsalz. 0.1368 g Sbst. verloren bei 120° 0.0357 g Pyridin.

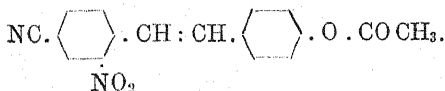
$2C_{16}H_{13}O_5N, 3C_5H_5N$. Ber. Py 27.37. Gef. Py 26.10.

Amid der Säure, $O_2N.C_6H_3(CO.NH_2).CH:CH.C_6H_4.OCH_3$.

1.8 g *p*-Nitro-*o*-toluylsäure-amid und 2.8 g *p*-Anisaldehyd werden unter Zusatz von etwas Piperidin bei 160° mit einander kondensiert. Nach 2-stündiger Versuchsdauer wird das dunkle Reaktionsprodukt mit Alkohol verrieben, abgesaugt und auf Ton abgepreßt. Die Ausbeute ist sehr schlecht. Durch Ausziehen mit wäßrigem Ammoniak befreit man das Rohamid von etwas beigemengter Säure der Reihe; dann krystallisiert man es aus Alkohol und schließlich aus Xylol um. Gelbes, krystallinisches Pulver vom Schmp. 255°, welches durch Kochen mit verdünnter HCl zur Säure vom Schmp. 215° verseift wird.

0.0494 g Sbst.: 4.2 ccm N (16°, 722 mm).

$C_{16}H_{14}O_4N_2$. Ber. N 9.39. Gef. N 9.54.

7. 4-Cyan-2-nitro-4'-acetoxy-stilben (A. v. Pollitzer),

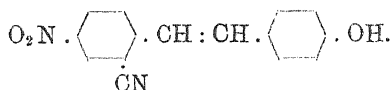
$NC.C_6H_3(NO_2).CH:CH.C_6H_4.O.COCH_3$.

Man kondensiert bei 175° 18 g *o*-Nitro-*p*-tolunitril mit 14 g *p*-Oxy-benzaldehyd unter Zusatz von 2 g Piperidin. Das Reaktionsprodukt bildet eine harte, schwarze Masse, die mit Alkohol aufgenommen und mit Wasser wieder ausgefällt wird. Es setzt sich ein dickes, schwarzbraunes Harz ab, welches gut mit Wasser gewaschen, dann getrocknet und 2 Stdn. lang am Rückflußkühler mit einem Überschuß an Essigsäure-anhydrid gekocht wird. Die nach dem Erkalten der Anhydridlösung ausgeschiedene Substanz wird abfiltriert und mehrfach aus Eisessig umkrystallisiert. Gelbes, krystallinisches Pulver vom Schmp. 186°.

5.890 mg Sbst.: 0.476 ccm N (17°, 723 mm).

$C_{17}H_{12}O_4N_2$. Ber. N 9.09. Gef. N 9.05.

Über die Verseifung des Stilbenkörpers zu der entsprechenden Oxyverbindung, wie über die lichtchemische Umwandlung seines Chlorids in ein Isatogen-Derivat soll später berichtet werden.

8. 2-Cyan-4-nitro-4'-oxy-stilben (A. v. Pollitzer),

$$O_2N.\langle\quad\rangle.CH:CH.\langle\quad\rangle.OH.$$
$$\dot{C}N$$

Man erhitzt ein Gemisch von 16.5 g *p*-Nitro-*o*-tolunitril, 12.6 g *p*-Oxy-benzaldehyd und etwas Piperidin im Ölbad langsam auf 165°; nach einer Viertelstunde ist die Reaktion beendet. Aus Eisessig umkrystallisiert bildet das Reaktionsprodukt glänzende, goldgelbe Nädelchen, die bei 226° schmelzen. Ausbeute 14.5 g. Gut löslich in Eisessig und kochendem Alkohol; die Lösung in wäßrigem KOH besitzt eine tief blutrote Farbe.

8.865 mg Sbst.: 0.839 ccm N (18°, 720 mm).

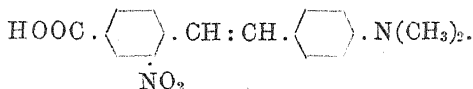
$C_{15}H_{10}O_3N_2$. Ber. N 10.53. Gef. N 10.52.

Kocht man den Oxykörper (2 g) 2 Stdn. lang am Rückflußkühler mit Essigsäure-anhydrid (10 g), so wird er glatt acetyliert. Durch Umkrystallisieren aus Eisessig erhält man das Acetylderivat in Form schöner, gelber wolliger Nadeln vom Schmp. 176°.

4.195 mg Sbst.: 0.334 ccm N (20°, 726 mm).

$C_{17}H_{12}O_4N_2$. Ber. N 9.09. Gef. N 8.81.

9. 2-Nitro-4'-dimethylamino-stilben-4-carbonsäure,

$$HOOC.\langle\quad\rangle.CH:CH.\langle\quad\rangle.N(CH_3)_2.$$
$$\dot{N}O_2$$

Über die Darstellung des Nitrils der Reihe siehe B. **48**, 1808 [1915]. Zur Verseifung kocht man das Nitril mit wäßrig-alkoholischem Kali, filtriert und fällt die Lösung mit Essigsäure. Schmelzpunkt des Rohprodukts 263°. Nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig bildet die Säure ein fast schwarzes, krystallinisches Pulver vom Schmp. 263°; aus Benzoesäureester krystallisiert die Säure in fast schwarzen, flachen, breiten Nadeln vom gleichen Schmelzpunkt. Beim Verreiben gibt die Säure ein rotes Pulver.

0.1472 g Sbst.: 12.2 ccm N (19°, 716 mm).

$C_{17}H_{16}O_4N_2$. Ber. N 8.97. Gef. N 9.13.

In Alkohol löst sich die Säure mit blutroter Farbe; auf Zusatz von HCl schlägt die Farbe, unter Bildung des salzsauren Salzes, nach grünstichig-gelb um. Zur Isolierung des HCl-Salzes versetzt man die

heiße, alkoholische Lösung der Säure mit wäßriger HCl. Beim Erkalten krystallisiert das HCl-Salz in glänzenden, gelben Nädelchen aus. Mit Wasser tritt sofort Hydrolyse unter Rotfärbung der Substanz ein.

0.0635 g Sbst.: 0.0268 g AgCl.

$C_{17}H_{16}O_4N_2$, HCl. Ber. Cl 10.22. Gef. Cl 10.44.

Das Kaliumsalz der Säure, erhalten durch Lösen der Säure in heißer, wäßriger KOH, bildet eine schwer filtrierbare, dunkelrote, glänzende Masse, aus der sich mit HCl die gewöhnliche Säure zurückbildet.

Zürich, Chemisches Universitätslaboratorium, im September 1916.

---

256. Svend Möller und Paul Pfeiffer: Diäthylbleiverbindungen.

(Eingegangen am 23. September 1916.)

In den letzten Berichte-Heften erschienen drei Mitteilungen von G. Grüttner und E. Krause[1]) über Alkylbleiverbindungen, die uns dazu zwingen, schon heute über eine im vergangenen Sommersemester durchgeführte Arbeit zu berichten.

Wir hatten uns die Aufgabe gestellt, gemischte Bleitetralkyle darzustellen. Das Ziel wurde auf folgendem Weg erreicht:

Tetraphenylblei, welches nach dem Verfahren von Pfeiffer und Truskier[2]) leicht aus Bleichlorid und Phenylmagnesiumbromid zugänglich ist, wurde mit Brom in Diphenylbleidibromid übergeführt; dann wurde das Bromid mit Äthylmagnesiumbromid umgesetzt und das entstandene Diphenyldiäthylblei in ätherischer Lösung mit Chlorwasserstoff behandelt. Es bildete sich so unter Ersatz der Phenylreste durch Chloratome Diäthylbleidichlorid, welches mit Methylmagnesiumjodid in das gesuchte Dimethyldiäthylblei überging. Als wir auf das Diphenyldiäthylblei statt Chlorwasserstoff Bromwasserstoff oder auch Brom einwirken ließen, entstand Diäthylbleidibromid, welches in seinen Eigenschaften ganz dem Chlorid der Reihe gleicht.

---

[1]) B. 49, 1125, 1415, 1546 [1916]; die betreffenden Hefte sind sehr verspätet nach Zürich gelangt.

[2]) B. 37, 1126 [1904].

Insgesamt haben wir folgendes Reaktionsbild:

$$PbCl_2 \xrightarrow{C_6H_5.MgBr} Pb(C_6H_5)_4 \xrightarrow{Br_2} (C_6H_5)_2PbBr_2$$

$$(C_6H_5)_2PbBr_2 \xrightarrow{C_2H_5MgBr} (C_6H_5)_2Pb(C_2H_5)_2$$

$$(C_6H_5)_2Pb(C_2H_5)_2 \xrightarrow{HCl} Cl_2Pb(C_2H_5)_2 \xrightarrow{CH_3.MgJ} (CH_3)_2Pb(C_2H_5)_2$$

$$(C_6H_5)_2Pb(C_2H_5)_2 \xrightarrow{HBr} Br_2Pb(C_2H_5)_2.$$

Von den hier erwähnten Diäthylbleiverbindungen sind Diäthylbleichlorid, Diäthylbleibromid und Dimethyldiäthylblei schon von Grüttner und Krause erhalten worden, aber auf einem Wege, der verschieden von dem von uns eingeschlagenen ist.

Bisher noch nicht beschrieben ist das Diphenyldiäthylblei; es bildet eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche sich beim Destillieren teilweise zersetzt.

Auf die Eigenschaften der übrigen Verbindungen brauchen wir hier nicht näher einzugehen; unsere Beobachtungen decken sich, wie z. B. die folgende Gegenüberstellung der beiderseits gefundenen physikalischen Konstanten des Dimethyldiäthylbleis zeigt, durchaus mit denen von Grüttner und Krause.

$(CH_3)_2Pb(C_2H_5)_2$.

	Sdp.	d_4^{20}	n_D^{20}	$n_F - n_C$
Grüttner und Krause .	bei 13 mm: 51° » 18 » : 54°	1.7906	1.5177	0.01785
Möller und Pfeiffer. .	» 14 » : 52°—53°	1.7851	1.5164	0.01832

Nur der Angabe von Grüttner und Krause[1]), daß Diäthylbleibromid unter keinen Umständen umkrystallisiert werden darf, können wir nicht beipflichten. Wir erhielten diese Verbindung beim vorsichtigen Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol, wobei allerdings partielle Zersetzung eintrat, in durchsichtigen, glänzenden, gelblichen Prismen, die keinen Schmelzpunkt besitzen.

Experimentelles.

1. Diäthyldiphenylblei, $(C_2H_5)_2Pb(C_6H_5)_2$.

Zur Darstellung dieser Verbindung trägt man in die Grignardsche Lösung von 15 g Äthylbromid und 3 g Magnesium in 200 ccm Äther unter kräftigem Schütteln bei gewöhnlicher Temperatur nach und nach 11 g Diphenylbleibromid ein, welches man bequem

---

[1]) l. c. S. 1427.

durch Einwirkung von Brom auf Tetraphenylblei[1]) erhält. Die Reaktion verläuft ruhig, die Bleiabscheidung ist ganz gering. Nach einstündigem Kochen läßt man die Reaktionsmasse erkalten, versetzt sie zunächst mit Eiswasser, dann mit ganz verdünnter Salzsäure und trennt im Scheidetrichter wäßrige und ätherische Schicht von einander. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit Chlorcalcium entfernt man den Äther durch schwaches Erhitzen und destilliert den Rückstand im Vakuum bei 20 mm.

Das Diäthyldiphenylblei bildet eine farblose, sehr stark lichtbrechende Flüssigkeit, die sich nur teilweise unzersetzt destillieren läßt. Ausbeute mindestens 5 g.

$$d_4^{20} = 1.6435;\ n_D^{18} = 1.5939;\ n_F - n_C^{18} = 0.02333.$$

0.2081 g Sbst.: 0.3467 g CO_2, 0.0851 g H_2O. — 0.2957 g Sbst.: 0.2122 g $PbSO_4$.

$C_{16}H_{20}Pb$. Ber. C 45.79, H 4.81, Pb 49.40.
Gef. » 45.44, » 4.58, » 49.02.

2. Diäthylbleidichlorid, $(C_2H_5)_2PbCl_2$.

Leitet man in die trockne, ätherische Lösung von Diäthyldiphenylblei (aus 8 g Äthylbromid, 1.5 g Magnesium und 5 g Diphenylbleibromid) einen Strom von trocknem Chlorwasserstoff ein, so entsteht nach etwa 1—2 Minuten eine leichte, weißliche Fällung, die abgesaugt, auf Ton getrocknet und aus absolutem Alkohol umkrystallisiert wird.

Das reine Diäthylbleichlorid bildet verfilzte, weißliche, bis sehr schwach gelbliche Nadeln, deren Löslichkeitsverhältnisse ganz den Angaben von Grüttner und Krause über ihre Bleiverbindung gleicher Zusammensetzung entsprechen. In Pyridin löst sich die Verbindung bei schwachem Erwärmen zunächst klar auf; nach einiger Zeit tritt Zersetzung unter Bildung eines weißen Niederschlags ein.

Das ätherische Filtrat der weißlichen Fällung (siehe weiter oben) gibt einen krystallinischen Rückstand (Menge etwa 0.25 g), der einen Chlorgehalt von 11.41 % besitzt. Wahrscheinlich liegt hier Triäthylbleichlorid vor, dessen Chlorgehalt 11.09 % beträgt. Die Entstehung dieses Nebenprodukts ist wohl darauf zurückzuführen, daß dem angewandten Diphenylbleibromid

[1]) Wenn man bei der Darstellung des Tetraphenylbleis die ätherische Lösung des Phenylmagnesiumbromids mit Bleichlorid behandelt, so bekommt man oft neben einem schwarzen Niederschlag (Pb) eine bromrote Lösung; diese Lösung verliert beim Kochen die rote Farbe und wird fast farblos. Vielleicht bildet sich primär rotes Diphenylblei, welches dann beim Kochen der ätherischen Lösung in Tetraphenylblei übergeht (siehe hierzu Tafel, B. 44, 324 [1911]).

etwas Bleibromid beigemengt war; dieses gibt bekanntlich mit Äthylmagnesiumbromid Tetraäthylblei, welches mit HCl in Triäthylbleichlorid übergeht.

0.1630 g Sbst.: 0.1390 g AgCl. — 0.1287 g Sbst.: 0.1162 g $PbSO_4$.

$(C_2H_5)_2PbCl_2$. Ber. Cl 21.09, Pb 61.60.

Gef. » 21.09, » 61.69.

3. Diäthylbleidibromid, $(C_2H_5)_2PbBr_2$.

Zur Darstellung dieser Verbindung leitet man in die ätherische Lösung von Diäthyldiphenylblei trocknen Bromwasserstoff ein oder gibt tropfenweise eine Lösung von Brom in Chloroform hinzu. Es entsteht ein gelblicher Niederschlag, der unter vorsichtigem Erwärmen aus absolutem Alkohol umkrystallisiert wird; hierbei tritt partielle Zersetzung ein.

Das reine Bromid bildet schöne, durchsichtige, glänzende, gelbliche Prismen, die sich ziemlich schnell zersetzen. Beim Liegen an der Luft werden die Krystalle in einigen Tagen ganz weiß; sie zeigen dann einen Bromgehalt von 36.5 %; die Art der Umwandlung wird noch untersucht. In Pyridin lösen sich die gelblichen Krystalle bei schwachem Erwärmen zunächst klar auf; nach kurzer Zeit trübt sich die Lösung, und es setzt sich ein weißer Niederschlag ab.

0.2524 g Sbst.: 0.2220 g AgBr. — 0.2002 g Sbst.: 0.1414 g $PbSO_4$.

$(C_2H_5)_2PbBr_2$. Ber. Br 37.60, Pb 48.71.

Gef. » 37.43, » 48.25.

4. Dimethyldiäthylblei, $(CH_3)_2Pb(C_2H_5)_2$.

Man gibt zu einer Lösung von 7.5 g Methyljodid in 100 ccm abs. Äther 1 g Magnesium. Sobald sich das Magnesium aufgelöst hat, fügt man bei gewöhnlicher Temperatur in kleinen Portionen 6.7 g Diäthylbleichlorid hinzu, erwärmt das Reaktionsgemisch 2 Stdn. lang auf dem Wasserbad, läßt es erkalten und versetzt es mit Eiswasser. Die abgehobene, mit Wasser gewaschene, dann mit Chlorcalcium getrocknete ätherische Schicht wird im Vakuum unter guter Kühlung der Vorlage destilliert.

Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, die bei 14 mm Druck bei 52—53° siedet. $d_4^{20} = 1.7851$; $n_D^{20} = 1.5164$; $n_F - n_C^{20} = 0.01832$.

0.2097 g Sbst.: 0.2145 g $PbSO_4$.

$(CH_3)_2Pb(C_2H_5)_2 = C_6H_{16}Pb$. Ber. Pb 70.15. Gef. Pb 69.88.

Die Verbindung war chlorfrei.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

Remagen a. Rh., im September 1916.

257. P. Pfeiffer, P. Truskier und P. Disselkamp: Zur Kenntnis organischer Bleiverbindungen.

(Eingegangen am 23. September 1916.)

Veranlaßt durch die letzten Mitteilungen von Grüttner und Krause[1]) sollen hier einige, schon vor längerer Zeit dargestellte, organische Bleiverbindungen beschrieben werden.

Pfeiffer und Truskier[2]) haben seinerzeit eine bequeme Methode zur Darstellung von Triäthylbleichlorid, $(C_2H_5)_3PbCl$, angegeben: Einwirkung von Äthylmagnesiumjodid auf Bleichlorid und Behandeln des gebildeten Bleitetraäthyls mit Chlorwasserstoff. Ganz analog konnten wir die homologen Verbindungen: Tripropylbleichlorid, $(C_3H_7)_3PbCl$ und Tributylbleichlorid[3]), $(C_4H_9)_3PbCl$, gewinnen, deren Eigenschaften weitgehend denen des Triäthylbleichlorids entsprechen.

Tri-*n*-propylbleichlorid, welches inzwischen von Grüttner und Krause durch Einwirkung von Chlor auf Tetrapropylbleichlorid erhalten wurde, bildet farblose, flache Nadeln vom Schmp. 137° (nach Grüttner und Krause 135°). Es gibt beim Schütteln mit Wasser und feuchtem Silberoxyd eine stark alkalisch reagierende wäßrige Lösung des Tripropylbleihydroxyds, aus der mit Bromwasserstoff, Schwefelsäure und Essigsäure die entsprechenden Salze als weiße, krystallinische Niederschläge ausfallen.

Auch Tri-*n*-butylbleichlorid — flache Nadeln vom Schmp. 109—111° — ließ sich mit feuchtem Silberoxyd in die zugehörige Base verwandeln, die wie alle Trialkylbleihydroxyde stark alkalisch reagiert.

Bekanntlich bilden die von Polis[4]) beschriebenen Diphenylbleihalogenide, $(C_6H_5)_2PbX_2$, weiße, unschmelzbare Pulver. Es ist nun sicher von Interesse, daß diese Halogenide durch Einwirkung von Pyridin in die prachtvoll krystallisierten Molekülverbindungen $(C_6H_5)_2PbCl_2, 4\,Py$ und $(C_6H_5)_2PbBr_2, 4\,Py$ übergehen, denen sich noch das Nitrat, $(C_6H_5)_2Pb(NO_3)_2, 4\,Py$ anschließt. Diese Verbindungen entsprechen in ihrer Zusammensetzung vollständig den Zinnverbindungen $(C_6H_5)_2SnX_2, 4\,Py$, die ebenfalls ausgezeichnet krystallisieren[5]). Mit Ammoniak geben die Diphenylbleisalze lockere

---

[1]) B. 49, 1125, 1415, 1546 [1916].
[2]) B. 37, 1125 [1904].
[3]) Siehe hierzu Grüttner und Krause, B. 49, 1126 Anm. [1916].
[4]) B. 20, 721, 3332 [1887].
[5]) P. Pfeiffer, Z. a. Ch. 71, 97 [1911].

Additionsprodukte, $(C_6H_5)_2PbX_2, 2NH_3$, die beim Stehen an der Luft bald ihren gesamten NH_3-Gehalt verlieren.

1. Tri-*n*-propylbleichlorid, $(C_3H_7)_3PbCl$ (P. Truskier).

Man gibt zu einer Lösung von 20 g *n*-Propyljodid in absolutem Äther 2.7 g Magnesiumband. Sobald sich das Magnesium durch Erwärmen auf dem Wasserbad gelöst hat, fügt man in kleinen Portionen 2 g Bleichlorid hinzu und erhitzt das Reaktionsgemisch 2 Stunden lang zum Sieden. Dann versetzt man das Ganze mit Wasser, hebt die ätherische Schicht ab, trocknet sie mit Chlorcalcium, kühlt sie gut ab und leitet solange trocknen Chlorwasserstoff ein, bis sich ein Niederschlag abzuscheiden beginnt. Die ätherische Lösung hinterläßt beim Verdunsten einen gelblichen Rückstand, der mit Alkohol ausgezogen wird; die alkoholische Lösung enthält das gesuchte Tripropylbleichlorid, welches beim Verdunsten des Alkohols in krystallinischer Form zurückbleibt und durch Krystallisation aus Alkohol oder Ligroin in großen, flachen, farblosen Nadeln erhalten wird.

Tripropylbleichlorid schmilzt unter Zersetzung bei 137° (nach Grüttner und Krause bei 135°); es ist nur wenig löslich in Wasser, besser löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Ligroin und Benzol; es verbindet sich nicht mit Pyridin.

Schüttelt man das Chlorid in wäßriger Aufschlämmung mit feuchtem Silberoxyd, so entsteht eine wäßrige, ausgesprochen alkalisch reagierende Lösung des Tripropylbleihydroxyds, die aus der Luft Kohlendioxyd anzieht und mit anorganischen wie organischen Säuren die entsprechenden Salze gibt.

0.2095 g Sbst.: 0.2200 g CO_2, 0.1024 g H_2O. — 0.1806 g Sbst.: 0.1952 g CO_2, 0.0876 g H_2O.. — 0.1776 g Sbst.: 0.0640 g AgCl. — 0.1486 g Sbst.: 0.0552 g AgCl. — 0.1572 g Sbst.: 0.1282 g $PbSO_4$ — 0.2098 g Sbst.: 0.1728 g $PbSO_4$.

$C_9H_{21}PbCl$. Ber. C 29.08, H 5.65, Pb 55.71, Cl 9.56,
Gef. » 28.64, 29.28, » 5.47, 5.43, » 55.69, 56.25, » 8.91, 9.18.

2. Tri-*n*-propylbleibromid, $(C_3H_7)_3PbBr$ (P. Truskier).

Man versetzt die wäßrige Lösung des Tripropylbleihydroxyds (siehe oben) mit wäßriger HBr. Es fällt sofort ein blendend weißer Niederschlag aus, der nach dem Trocknen auf Ton aus niedrig siedendem Ligroin umkrystallisiert wird. — Farblose, flache, nadelförmige Krystalle, die im Äußeren und in den Löslichkeitsverhältnissen dem Chlorid der Reihe gleichen und bei 81—82° zu einer trüben Flüssigkeit schmelzen.

3. Tripropylbleisulfat, $[(C_3H_7)_3Pb]_2SO_4$ (P. Truskier).

Man gibt zur wäßrigen Lösung des Hydroxyds der Reihe bis zur sauren Reaktion verdünnte Schwefelsäure, filtriert den blendend weißen, krystallinischen

Niederschlag ab, wäscht ihn mit Wasser und trocknet ihn auf Ton. Fast unlöslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, etwas löslich in Wasser. Leicht löslich in konzentrierter Schwefelsäure; die H_2SO_4-Lösung trübt sich allmählich unter gleichzeitiger Entwicklung zahlreicher kleiner Bläschen. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne vorher zu schmelzen.

0.1474 g Sbst.: 0.1183 g $PbSO_4$. — 0.1500 g Sbst.: 0.1185 g $PbSO_4$. — 0.1105 g Sbst.: 0.0363 g $BaSO_4$. — 0.1510 g Sbst.: 0.0469 g $BaSO_4$.

$C_{18}H_{42}Pb_2SO_4$. Ber. Pb 53.88, S 4.17.
Gef. » 54.81, 53.96, » 4.51, 4.26.

4. Tripropylbleiacetat, $(C_3H_7)_3Pb.O.CO.CH_3$ (P. Truskier).

Entsteht in Form eines schneeweißen Niederschlags beim Ansäuern der wäßrigen Lösung des Hydroxyds der Reihe mit verdünnter Essigsäure. Nach dem Umkrystallisieren aus Äther: Kleine weiße Kryställchen, aus Ligroin: Feine, farblose Nadeln. Schmp. 116°; löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol usw.

0.1520 g Sbst.: 0.1155 g $PbSO_4$ — 0.1408 g Sbst.: 0.1088 g $PbSO_4$.

$C_{11}H_{24}O_2Pb$. Ber. Pb 52.39. Gef. Pb 51.89, 52.77.

5. Tri-*n*-butylbleichlorid, $(C_4H_9)_3PbCl$ (P. Truskier).

Man fügt zur ätherischen Lösung von Butylmagnesiumjodid, hergestellt aus 20 g Butyljodid und 2.6 g Magnesium, in kleinen Portionen 8.6 g Bleichlorid, erwärmt das Reaktionsgemisch 1—2 Stdn. lang auf dem Wasserbad, gibt vorsichtig Wasser hinzu, hebt die ätherische Schicht ab, trocknet sie mit Chlorcalcium und leitet unter Kühlung Chlorwasserstoff ein, bis sich ein weißer Niederschlag abzusetzen beginnt. Beim Verdunsten des Äthers hinterbleibt ein gelblich-weißes Pulver, welches aus Ligroin umkrystallisiert wird. Farblose, flache Nadeln, die bei 109—111° zu einer klaren Flüssigkeit schmelzen und ähnliche Löslichkeitsverhältnisse zeigen wie Tripropylbleichlorid.

Zur Darstellung einer Lösung des Hydroxyds der Reihe löst man das Chlorid in wenig Alkohol, verdünnt mit Wasser und schüttelt mit feuchtem Silberoxyd. Die Lösung des Hydroxyds reagiert ausgesprochen alkalisch und zieht CO_2 aus der Luft an.

0.1245 g Sbst.: 0.1582 g CO_2, 0.0712 g H_2O. — 0.2033 g Sbst.: 0.2549 g CO_2, 0.1200 g H_2O. — 0.1920 g Sbst.: 0.0672 g AgCl — 0.1782 g Sbst.: 0.0598 g AgCl. — 0.1353 g Sbst.: 0.0988 g $PbSO_4$. — 0.1311 g Sbst.: 0.0956 g $PbSO_4$.

$C_{12}H_{27}PbCl$. Ber. C 34.83, H 6.54, Pb 50.04, Cl 8.59,
Gef. » 34.66, 34.20, » 6.40, 6.60, » 49.87, 49.79, » 8.65, 8.30.

Die Lösung des Hydroxyds der Reihe gibt mit HBr einen schneeweißen Niederschlag des entsprechenden Bromids, der aus Äther oder Ligroin umkrystallisiert werden kann.

6. Diphenylbleichlorid-Pyridin, $(C_6H_5)_2PbCl_2, 4Py$
(P. Disselkamp).

Darstellung des Diphenylbleichlorids nach Polis, B. **20**, 3332 [1887]. Man löst das Chlorid in heißem Pyridin und läßt die Lösung langsam erkalten. Stark lichtbrechende, farblose, durchsichtige Krystalle von rhombischem Habitus, welche neben Pyridin getrocknet werden. An der Luft verlieren sie unter Pyridin-Abgabe schnell ihren Glanz. Im verschlossenen Gefäß lassen sie sich monatelang ohne Veränderung aufbewahren. Beim Erhitzen weitgehende Zersetzung; ein Schmelzpunkt existiert nicht. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol usw.

0.1001 g Sbst.: 0.0386 g AgCl. — 0.1581 g Sbst.: 0.0618 g AgCl.
Ber. Cl 9.49. Gef. Cl 9.54, 9.67.

7. Diphenylbleibromid-Pyridin, $(C_6H_5)_2PbBr_2, 4Py$
(P. Disselkamp).

Darstellung des Diphenylbleibromids aus dem nach Pfeiffer und Truskier[1]) leicht zugänglichen Tetraphenylblei durch Einwirkung von Brom (Polis, B. **20**, 721 [1887]). Das Pyridinadditionsprodukt krystallisiert beim Erkalten der heißen Pyridinlösung des Bromids in schönen farblosen Krystallen von rhombischem Habitus, welche starkes Lichtbrechungsvermögen zeigen. In einer Pyridin-Atmosphäre unverändert haltbar; verliert an der Luft und neben $CaCl_2$ schnell seinen Glanz und zerfällt dann unter Pyridinabgabe zu einem weißen Pulver.

0.1143 g Sbst.: 0.0510 g AgBr. — 0.1238 g Sbst.: 0.0562 g AgBr.
Ber. Br 19.12. Gef. Br 18.99, 19.32.

8. Diphenylbleinitrat-Pyridin, $(C_6H_5)_2Pb(NO_3)_2, 4Py$
(P. Disselkamp).

Diphenylbleinitrat aus Tetraphenylblei und kochender konzentrierter HNO_3: Polis, B. **20**, 720 [1887]. Das Additionsprodukt krystallisiert beim Erkalten einer heißen Pyridinlösung des Nitrats in farblosen, durchsichtigen Krystallen von rhombischem Habitus, die neben Pyridin aufbewahrt werden müssen. Zerfällt an der Luft zu einem weißen Pulver. Neben $CaCl_2$ werden 2 Mol. Pyridin abgegeben.

0.2078 g Sbst. verloren neben $CaCl_2$ 0.0417 g Pyridin. — 0.5836 g Sbst. verloren neben $CaCl_2$ 0.1150 g Pyridin.
Ber. 2Py 19.73. Gef. 2Py 20.07, 19.88.

---

[1]) B. **37**, 1126 [1904].

0.1019 g des verwitterten Prod.: 8.0 ccm N (22°, 720 mm). — 0.1410 g des verwitterten Prod.: 11.5 ccm N (22°, 719 mm).

$(C_6H_5)_2Pb(NO_3)_2, 2Py$. Ber. N 8.71. Gef. N 8.61, 8.93.

9. Diphenylbleibromid-Ammoniak, $(C_6H_5)_2PbBr_2, 2NH_3$.

Man leitet in einem U-Röhrchen über Diphenylbleibromid trocknes Ammoniak; es werden genau 2 Mol. NH_3 aufgenommen, die beim Durchleiten von Luft allmählich wieder abgegeben werden.

0.6544 g Sbst. nahmen bei gewöhnlicher Temperatur 0.0450 g NH_3 auf.

Ber. NH_3 6.53. Gef. NH_3 6.88.

Zürich, Chemisches Universitätslaboratorium.
Remagen a. Rh., im September 1916.

---

258. Emil Abderhalden und Ernst Wybert: Synthese von Polypeptiden, an deren Aufbau die Aminosäuren Glycin, Alanin, Leucin und Cystin beteiligt sind.

[Aus dem Physiologischen Institut der Universität Halle a. S.]

(Eingegangen am 24. August 1916.)

Emil Fischer ging bei der Vereinigung von Aminosäuren von dem Plan aus, Verbindungen herzustellen, die einen Einblick in die Struktur und Konfiguration von aus Eiweiß gewinnbaren Abbaustufen, an deren Aufbau mehr als eine Aminosäure beteiligt ist, gewähren sollten. Der eingeschlagene Weg der Verknüpfung der Aminosäuren, wie sie in den Polypeptiden durchgeführt ist, erwies sich als ein richtiger. Einmal zeigte es sich, daß bestimmte Fermentarten viele dieser Verbindungen in ihre Bausteine aufzulösen vermögen, und ferner gelang es in einer ganzen Anzahl von Fällen, aus dem Gemisch der Abbaustufen, das bei der teilweisen Spaltung von Proteinen entsteht, Polypeptide zu isolieren, d. h. Verbindungen, die Aminosäuren säureamidartig verknüpft enthalten und in allen Eigenschaften restlos mit aus den gleichen Bausteinen aufgebauten, synthetisch dargestellten Polypeptiden übereinstimmten.

Die Zahl der bis jetzt durch Abbau aus Proteinen gewonnenen Polypeptide ist noch sehr gering. Ihre Isolierung gelingt nur sehr schwer, weil die einzelnen Polypeptide unter sich vielfach ähnliche Eigenschaften besitzen und vor allem sich gegenseitig in diesen ganz wesentlich beeinflussen. Es gibt nun unter den Aminosäuren, die am Aufbau der Eiweißstoffe beteiligt sind, solche mit besonders charakteristischen Eigenschaften. Andre sind dadurch ausgezeichnet, daß sie

durch bestimmte Reaktionen leicht zu erkennen sind, wie Tryptophan, Tyrosin, Cystin. Es scheint uns besonders wichtig, Polypeptide aufzubauen, an deren Zusammensetzung derartige Aminosäuren beteiligt sind. Das Studium ihrer Eigenschaften ermöglicht es vielleicht, Methoden ausfindig zu machen, die zu ihrer Isolierung aus zusammengesetzten Abbaustufen aus Eiweiß führen. Man wird neben chemischen Methoden auch physikalische heranziehen müssen, um einen Erfolg zu sichern. Aus diesem Grunde besteht die Absicht, eine größere Zahl von Polypeptiden mit besonders charakteristischen Bausteinen oder besonderen Eigenschaften darzustellen, um an ihrer Hand die physikalischen Konstanten und ferner sonstige Eigenschaften, wie Dialysierfähigkeit, Aussalzbarkeit usw. zu studieren.

Ein weiterer Zweck der Gewinnung von Polypeptiden ist der folgende: Viele Polypeptide werden durch bestimmte Fermente gespalten. Dieser Umstand ermöglicht exakte Studien über die Fermentwirkung. In den meisten Fällen arbeitet man mit Substraten unbekannter Struktur, ja sehr oft unbekannter Zusammensetzung und der offenen Frage der Einheitlichkeit. Dazu kommt dann noch die Fermentlösung, die weitere unbekannte Größen in chemischer und physikalischer Hinsicht bietet. Bei der Verwendung von Polypeptiden haben wir Substrate vor uns, die uns ihrer Struktur nach genau bekannt sind. Wir haben es in der Hand, dank den ausgezeichneten Methoden Emil Fischers, diejenigen Substrate darzustellen, die wir zu haben wünschen. Wir können isomere Polypeptide zum Vergleich heranziehen oder die Kette in verschiedener Länge prüfen usw.

Die Darstellung von Polypeptiden bietet vom chemischen Standpunkt aus wenig Neues mehr. Wir haben im Folgenden die von Emil Fischer geschaffenen Methoden benutzt. Bei den schon bekannten Verbindungen sind nur diejenigen Beobachtungen mitgeteilt, die neu sind und vielleicht andern Forschern bei ihrer Gewinnung nützlich sind. Von Polypeptiden, an deren Aufbau Cystin beteiligt ist, sind bis jetzt bekannt: Diglycyl-*l*-cystin[1]), Di-*d*,*l*-alanyl *l*-cystin[1]), Di-*d*,*l*-leucyl-*l*-cystin[1]), Di-*l*-leucyl-*l*-cystin[2]), Monoglycyl-*l*-cystin[2]) und Mono-*l*-leucyl-*l*-cystin[2]). Wir haben dargestellt: Di-*d*-alanyl-*l*-cystin, Di-*l*-alanyl-*l*-cystin, Di-glycyl-di-*l*-leucyl-*l*-cystin, Di-*l*-leucyl-di-glycyl-*l*-cystin und Di-*l*-leucyl-di-*d*-alanyl-*l*-cystin.

Die Eigenschaften der nunmehr bekannten Polypeptide, an deren Aufbau *l*-Cystin beteiligt ist, und der zugehörigen Halogenacylverbindungen sind auf den folgenden Tabellen zusammengestellt.

---

[1]) Emil Fischer und Umetaro Suzuki, B. 37, 4575 [1904].
[2]) Emil Fischer und O. Gerngroß, B. 42, 1485 [1909].

Tabelle I.	S. = Schmelzpunkt Z. = Zersetzungspunkt	Löslichkeitsverhältnisse in				Spez. Drehung $[\alpha]_D^{20^0}$ =	Krystallform
		Wasser	Alkohol	Essigester	Äther		
Monochloracetyl-*l*-cystin	Z. 185—190°	ziemlich schwer	schwer	schwer	sehr schwer	— 168.4° in n/1-HCl	aus Wasser mit Aceton: Prismen oder Plättchen
Dichloracetyl-*l*-cystin	S. 133—135°	kalt: schwer warm: leicht	leicht	leicht	schwer	— 125.9° in Alkohol	aus Essigester: in Krystallen (Prismen)
Dibromacetyl-*l*-cystin*	Z. 160°	kalt: schwer warm: leicht	leicht	ziemlich leicht	sehr schwer	— 107.39° in Alkohol	aus Essigester: warzenförmige Krystallgebilde
Dijodacetyl-*l*-cystin*	S. 150°	schwer	leicht	wird gelöst	sehr schwer	— 95.33° in Alkohol	aus Alkohol: in Nadeln
Di-*d*, *l*-brompropionyl-*l*-cystin	S. 145.5—146.5° (korr.)	kalt: schwer warm: leicht	leicht	leicht	schwer	—	aus Äther: verwitternde Nadeln
Di-*d*-brompropionyl-*l*-cystin*	S. 142°	kalt: schwer warm: leicht	leicht	leicht	schwer	— 96.24° in Alkohol	aus Alkohol: in Nadeln
Di-*l*-brompropionyl-*l*-cystin*	S. 141°	kalt: schwer warm: leicht	leicht	leicht	schwer	— 132.97° in Alkohol	aus Alkohol: in Nadeln
Di-*d*,*l*-bromisocapronyl-*l*-cystin	S. Z. 135°	kalt: schwer warm: leicht	leicht	leicht	schwer	—	aus Äther + Ligroin: Prismen
Di-*d*-bromisocapronyl-*l*-cystin	S. Z. 118—120°	kalt: schwer warm: leicht	leicht	leicht	2 Modifikationen	— 133.81° in Alkohol	aus Essigester: in Prismen
Mono-*d*-bromisocapronyl-*l*-cystin	S. Z. 194°	ziemlich schwer	schwer	schwer	schwer	— 130.2° in n/1-NaOH	aus Methylalkohol: in Plättchen
Di-*d*-bromisocapronyl-diglycyl-*l*-cystin*	S. 147°	schwer	ziemlich leicht	ziemlich leicht	schwer	— 21.76° in Alkohol	amorph
Di-*d*-bromisocapronyl-di-*d*-alanyl-*l*-cystin*	Z. 160°	schwer	leicht	ziemlich leicht	schwer	— 54.73° in Alkohol	amorph
Dichloracetyl-di-*l*-leucyl-*l*-cystin*	Z. 120°	schwer	leicht	ziemlich leicht	schwer	— 102.8° in Alkohol	amorph
Dibromacetyl-di-*l*-leucyl-*l*-cystin*	Z. 166°	schwer	leicht	ziemlich leicht	schwer	— 55.81° in Alkohol	aus Äther: undeutliche Krystalle
l-Cystindimethylester-chlorhydrat	S. 166°	sehr leicht	wird gelöst	sehr schwer	sehr schwer	+ 45.89° in C_2H_6O — 38.0° in CH_4O	aus Alkohol + Äther: Prismen
l-Cystindiäthylester-chlorhydrat*	S. 188°	sehr leicht	wird gelöst	sehr schwer	sehr schwer	— 48.45° in H_2O + 40.08° in C_2H_6O — 54.06° in CH_4O	aus Alkohol: federförmige Nadeln

Tabelle II.	Zersetzungspunkt	Löslichkeit in Wasser	Optisches Verhalten in		Biuretreaktion	1 ccm 1-proz. Polypeptidlösung fällt aus mit	
			Wasser	Salzsäure		ccm kalt gesättigter Kochsalzlösung	ccm kalt gesättigter Ammoniumsulfatlösung
Monoglycyl-*l*-cystin	—	leicht	—	—	vorhanden	—	—
Diglycyl-*l*-cystin	ca. 200°	leicht	— 104.29°	— 102°	+	fällt in 5-prozentiger Lösung nicht aus	
Di-*d*,*l*-alanyl-*l*-cystin	über 215°	schwer	—	— 192.8°	—	—	—
Di-*d*-alanyl-*l*-cystin*	über 204°	leicht	— 122.54°	— 135.74°	++	fällt in 5-prozentiger Lösung nicht aus	
Di-*l*-alanyl-*l*-cystin*	über 204°	schwer	—	— 227.90°	++	fällt in 5-prozentiger Lösung nicht aus	
Mono-*l*-leucyl-*l*-cystin	über 165°	leicht	—	—	vorhanden	—	fällt in konzentrierter Lösung mit überschüssiger, konzentrierter Ammoniumsulfatlösung aus
Di-*l*-leucyl-*l*-cystin	über 200°	ziemlich leicht	— 110.20°	— 136.6°	+++	—	fällt in 5-prozentiger Lösung mit dem gleichen Volumen kalt gesättigter $(NH_4)_2SO_4$-Lösung aus
Di-*d*,*l*-leucyl-*l*-cystin	über 178°	ziemlich leicht	—	—	—	—	—
Di-*l*-leucyl-diglycyl-*l*-cystin*	190°	leicht	— 73.89°	— 75.47°	+++++	0.11 ccm	0.30 ccm
Di-*l*-leucyl-di-*d*-alanyl-*l*-cystin*	203°	leicht	— 115.29°	— 126.77°	++++++	0.04 ccm	0.20 ccm
Diglycyl-di-*l*-leucyl-*l*-cystin*	204°	leicht	— 108.86°	— 134.46°	++++	0.07 ccm	0.46 ccm
Di-β-naphthalinsulfo-*l*-cystin	S. P. 214°	sehr schwer	in n/1-NaOH — 82.80°	—	—	—	—
Di-β-naphthalinsulfo-diglycyl-*l*-cystin*	200°	sehr schwer	in n/1-NaOH — 91.80°	—	—	—	—

Der Aufbau der erwähnten Polypeptide erfolgte ausschließlich über die Halogenacylverbindungen[1]). Diese wurden durch Einwirkung von wäßrigem Ammoniak in die entsprechenden Aminoverbindungen übergeführt. Das dabei sich bildende Halogenammoniumsalz wurde entweder durch Schütteln der Lösung mit Silbersulfat oder durch Auslaugen der festen Substanz mit absolutem Alkohol entfernt. Man macht bei letzterer Methode die Beobachtung, daß in manchen Fällen die Trennung des Polypeptids vom Halogenammonium sehr leicht erfolgt. In anderen Fällen dagegen gestaltet sie sich sehr verlustreich. So gelingt es sehr leicht, Di-alanyl-*l*-cystin vom Bromammonium zu trennen. Diglycyl-*l*-cystin dagegen konnte mit Alkohol — selbst nicht mit 50-prozentigem — nicht vom Halogenammonium befreit werden.

Beim Di-*d*-*α*-bromisocapronyl-*l*-cystin beobachteten wir eine in Äther leichtlösliche Form und eine solche, die in diesem Lösungsmittel schwer löslich war. Wird von der letzteren abfiltriert, dann zeigt das Filtrat neue Abscheidungen. Dampft man das Filtrat ein, so erhält man auf Ätherzusatz bald Abscheidungen von Bromkörper. Vielleicht handelt es sich bei den beiden Verbindungen um den Übergang der Lactim- in die Lactamform. Die einmal aus Äther abgeschiedene Form löst sich in diesem nicht mehr. Analysenresultate und Drehungsvermögen waren sowohl bei der Verbindung, die sich sofort aus Äther abgeschieden hatte, als auch bei der zunächst in Äther löslichen und sekundär in ihm unlöslich gewordenen Verbindung die gleichen.

Alle Tripeptide lösen sich mit Ausnahme des Di-*l*-alanyl-*l*-cystins in Wasser leicht auf. Nur einmal wurde auch beim Di-*d*-alanyl-*l*-cystin eine schwer lösliche Form beobachtet. Alle vier dargestellten Tripeptide geben deutliche Biuretreaktion. Die schwächste Färbung ergab das Diglycyl-*l*-cystin, die stärkste das Di-*l*-leucyl-*l*-cystin. Di-*d*- und -*l*-alanyl-*l*-cystin stehen in der Mitte.

Emil Fischer und Otto Gerngroß beobachteten, daß die 5-prozentige wäßrige Lösung von Dileucyl-*l*-cystin sich mit Ammoniumsulfat aussalzen läßt. Diglycyl-*l*-cystin und Di-alanyl-*l*-cystin geben unter den gleichen Bedingungen keine Fällungen.

Die Pentapeptide lösen sich alle in Wasser. Ihre wäßrigen Lösungen geben starke Biuretreaktion. Die stärkste Färbung zeigte das Di-*l*-leucyl-di-*d*-alanyl-*l*-cystin. In der Mitte steht das Di-*l*-leucyl-diglycyl-*l*-cystin. Die schwächste Färbung ergab das Diglycyl-di-*l*-leucyl-*l*-cystin. Die verdünnten wäßrigen Lösungen aller drei Pentapeptide ließen sich mit Ammoniumsulfat und Kochsalz aussalzen. Die

---

[1]) Vergl. Emil Fischer, Untersuchungen über Aminosäuren, Polypeptide und Proteine, S. 41, Berlin 1906.

Einzelheiten ergeben sich aus der vorstehenden Tabelle. Erwähnt sei noch, daß die wäßrigen Lösungen der drei Pentapeptide stark schäumten.

Hervorgehoben sei noch die folgende Beobachtung. Vergleicht man das optische Verhalten von Dichlor-, Dibrom- und Dijodacetyl-*l*-cystin, dann erkennt man, daß mit der Zunahme des Atomgewichts des Halogens das Drehungsvermögen sinkt. Die folgende Zusammenstellung faßt die bisherigen Beobachtungen zusammen. Es lohnt sich, diese zu erweitern.

Dichloracetyl-*l*-cystin[1]	125.9°	nach links
Dibromacetyl-*l*-cystin	107.39°	» »
Dijodacetyl-*l*-cystin	95.33°	» »
Dichloracetyl-di-*l*-leucyl-*l*-cystin . .	102.80°	» »
Dibromacetyl-di-*l*-leucyl-*l*-cystin . .	53.84°	» »
Chloracetyl-*l*-tryptophan[2]	32.90°	» rechts
Jodacetyl-*l*-tryptophan[3]	31.32°	» »

Außer der Darstellung der erwähnten Polypeptide haben wir noch an einem Beispiel den Versuch unternommen, das Verhalten der *β*-Napthalinsulfoverbindung eines Polypeptids bei der Hydrolyse mit 10-prozentiger Salzsäure zur Aufklärung seiner Struktur heranzuziehen. Hat man unter den Spaltprodukten aus Eiweiß Polypeptide mit bekannten Bausteinen isoliert, dann ergibt sich die Frage der Reihenfolge der einzelnen davon. Wir können diejenige Aminosäure, die im Polypeptid die freie Aminogruppe trägt, dadurch charakterisieren, daß wir diese besetzen. Wir müssen dann nur darauf achten, daß wir die vollständige Hydrolyse des Derivats des Polypeptids unter Bedingungen durchführen, die verhindern, daß das Anlagerungsprodukt abgesprengt wird[4]. Wir erhalten alsdann als Spaltprodukte Aminosäuren und darunter eine, deren Aminogruppe besetzt ist. Wir haben dann wenigstens einen Anhaltspunkt über die Möglichkeiten der Strukturverhältnisse. Eine Anzahl von isomeren Verbindungen läßt sich ausschließen. Wir stellten das schon bekannte *β*-Naphthalinsulfo-*l*-cystin[5] dar und ferner das gleiche Derivat des Diglycyl-*l*-cystins. Die Hydrolyse der letzteren Verbindung ergab das erwartete Resultat.

---

[1] Emil Fischer und O. Gerngroß, B. **42**, 1485 [1909].
[2] Emil Abderhalden und M. Kempe, ebenda **40**, 2737 [1907].
[3] Emil Abderhalden und L. Baumann, ebenda **41**, 2857 [1908].
[4] Emil Fischer und Peter Bergell, B. **35**, 3781 [1902]; **36**, 2592 [1903]; Emil Fischer und Emil Abderhalden, ebenda **40**, 3544 [1907]; Emil Abderhalden und Casimir Funk, H. **64**, 436 [1910].
[5] Emil Abderhalden, H. **38**, 557 [1903].

Endlich studierten wir das Verhalten des Cystin-methyl- und -äthylesters bei der Destillation und unter anderen Bedingungen. Wir gingen von der Beobachtung aus, daß bei der Destillation der Aminosäureester, die man erhält, wenn man nach Emil Fischer das bei der Hydrolyse von Proteinen sich bildende Aminosäuregemisch verestert und dann die Ester aus ihren Chlorhydraten in Freiheit setzt, schwefelhaltige Produkte entstehen, die offenbar auf eine Veränderung primär vorhandener Produkte zurückzuführen sind. Nach unseren Feststellungen zersetzt sich der Cystin-methyl- und -äthylester bei höherer Temperatur unter Abgabe von Ammoniak. Der ganze Vorgang ist offenbar nicht einheitlich. Es entstehen mehrere Produkte. Eines davon ist mit ziemlicher Sicherheit als Acrylsäure-Derivat festgestellt. Die Untersuchung wird in dieser Richtung fortgesetzt.

Experimentelles.

Zur Darstellung der unten geschilderten Pentapeptide dienten die folgenden Tripeptide als Ausgangsmaterialien:

Diglycyl-*l*-cystin [1]),
Di-*l*-leucyl-*l*-cystin [2]),
Di-*d*-alanyl-*l*-cystin.

Die zwei ersten waren schon bekannt; Di-*d*,*l*-alanyl-*l*-cystin haben Fischer und Suzuki dargestellt [1]).

Bei ihrer Gewinnung konnten wir nur wenige neue Erfahrungen sammeln. Sie seien hier angeführt.

Bei der Leucin-Darstellung [3]) wurde die Cyanhydrin-Synthese mit 10-prozentiger Blausäure an Stelle von 40-prozentiger bewirkt.

Bei der Verwandlung von *d*-Leucin in *d*-α-Bromisocapronsäure ereignet es sich gewöhnlich, daß hierbei eine Krystallabscheidung erfolgt. Es handelt sich um bromwasserstoffsaures Leucin [4]). Es ist durch Zugabe von weiterem Brom, event. Bromwasserstoffsäure und Wasser, in Lösung zu bringen, da sonst die Ausbeute an Bromisocapronsäure sehr verschlechtert wird. Ihre Chlorierung erfolgt zweckmäßig mit Thionylchlorid an Stelle von Phosphorpentachlorid [5]). Auf je 9 g Säure werden 15 g Chlorid angewendet. Das Gemisch wird drei Stunden am Rückflußkühler auf 50—60° erwärmt.

---

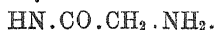
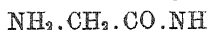
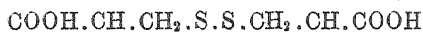
[1]) E. Fischer und U. Suzuki, B. **37**, 4575 [1904].
[2]) E. Fischer und O. Gerngroß, ebenda **42**, 1485 [1909].
[3]) E. Fischer, ebenda **39**, 2929/31 [1906].
[4]) E. Abderhalden und E. Weber, ebenda **43**, 2439 [1910].
[5]) E. Fischer, B. **39**, 2929/31 [1906].

Das überschüssige Thionylchlorid wird abdestilliert und das zurückbleibende Bromisocapronylchlorid durch Destillation im Hochvakuum gereinigt.

Zur Verwandlung von *d*-Alanin in *l*-α-Brom-propionsäure[1]) haben wir 20 g des ersteren Körpers in 182 ccm 10-prozentiger Bromwasserstoffsäure gelöst, dazu 48 g Brom gegeben und unter Eiskochsalzkühlung während dreier Stunden einen kräftigen Strom von Stickoxyd durch die Flüssigkeit geleitet. Nach Ablauf dieser Zeit setzten wir noch 16 g Brom zu. Nach unseren Erfahrungen ist es erforderlich, bei der Darstellung des Stickoxyds chemisch reines Kupfer zu verwenden. Beim Arbeiten mit unreinem beobachteten wir immer teilweise Racemisierung.

Zum Umkrystallisieren der rohen Jod-essigsäure ist es vorteilhaft, Petroläther an Stelle von Wasser zu verwenden[2]).

Diglycyl-*l*-cystin[3]),

$$\begin{array}{ccc} & COOH.\underset{\cdot}{C}H.CH_2.S.S.CH_2.\underset{\cdot}{C}H.COOH & \\ NH_2.CH_2.CO.NH & & HN.CO.CH_2.NH_2. \end{array}$$

Auch hier konnten keine wesentlichen, neuen Erfahrungen gesammelt werden. Bei der Darstellung des Dichloracetyl-*l*-cystins ist es empfehlenswert, es aus seiner konzentrierten ätherischen oder essigätherischen Lösung mit Äther zu fällen, wenn man nicht im Besitze von absolut reinem Petroläther ist. Die Gewinnung erfolgte sonst genau nach der angeführten Literaturstelle.

Schmp. 133—135° (unkorr.); nach Fischer und Suzuki 134.5—136.5° (korr.).

Drehungsvermögen in Äthylalkohol: —125.90° für die wasserfreie Substanz. Fischer und Suzuki fanden für die mit 1 Mol. Krystallwasser auftretende Substanz —120.3° [4]).

Obiger Chlorkörper wurde genau nach der Vorschrift zu Diglycyl-cystin amidiert[5]). Die Analysenzahlen gaben exakte Werte.

Optische Konstante in Wasser: s = 0.0803 g = 0.0773 g abs. trockne Sbst.; G = 2.0082 g; d = 1.0164; $\alpha_{1\,dm} = -4.08^0$ (bei Natriumlicht). $[\alpha]_D^{20^0} = -100.49^0$ (f. lufttrockne Sbst.); $[\alpha]_D^{20^0} = -104.29^0$ (f. abs. trockne Sbst.).

---

[1]) E. Fischer und O. Warburg, A. **340**, 171 [1905]; E. Fischer und K. Raske, B. **39**, 3988 [1906].

[2]) E. Abderhalden und O. Guggenheim, B. **41**, 2852 [1908].

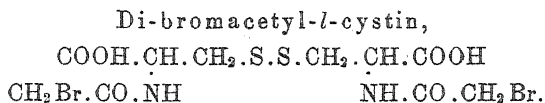
[3]) E. Fischer und U. Suzuki, B. **37**, 4575 [1904].

[4]) E. Fischer und O. Gerngroß, B. **42**, 1485 [1909].

[5]) E. Fischer und U. Suzuki, B. **37**, 4575 [1904].

Ein anderes Präparat drehte in lufttrocknem Zustande 99.91° nach links. In Normalsalzsäure weisen die Präparate eine um 2° geringere Drehung auf.

Di-bromacetyl-*l*-cystin,

COOH.CH.CH$_2$.S.S.CH$_2$.CH.COOH
CH$_2$Br.CO.NH NH.CO.CH$_2$Br.

Zur Kupplung angewandt: 4.8 g Cystin (1 Mol.) in 40 ccm $^n/_1$-NaOH (1 Mol.); dazu abwechselnd in kleinen Portionen 7.56 g Bromacetylchlorid (2.4 Mol.) und 60 ccm $^n/_1$-NaOH (3 Mol.).

Nach Übersäuern mit fünffach normaler Salzsäure wurde das Kupplungsprodukt zweimal mit Äther und hierauf viermal mit Essigester ausgeschüttelt. Beide Extrakte wurden hierauf über Natriumsulfat getrocknet. Dann wurde zunächst die ätherische Lösung zum Sirup konzentriert. Dieser wurde wieder in wenig Äther aufgenommen. Er verwandelte sich nach etwa zwei Wochen in ein amorphes Pulver.

Der Essigester-Auszug wurde nun ebenfalls stark eingedunstet und mit absolutem Äther versetzt. Es entstand eine schmierige, halbfeste Masse. Sie wurde mit dem oben erhaltenen amorphen Produkt geimpft und erstarrte fast augenblicklich. Nach einiger Zeit wurde abfiltriert und mit kaltem Äther nachgewaschen.

Die Ausbeute betrug aus beiden Auszügen ca. 50 % der Theorie. Das Präparat wurde nicht weiter umgelöst, da es schon recht rein war.

Zur Analyse wurde bei 80° im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.1803 g Sbst.: 0.1661 g CO_2, 0.05 g H_2O. — 0.2108 g Sbst.: 8.77 ccm $^n/_{10}$-H_2SO_4. — 0.1903 g Sbst.: 0.1476 g AgBr.

$C_{10}H_{14}O_6N_2S_2Br_2$ (482.11). Ber. C 24.89, H 2.93, N 5.81, B 33.15.
Gef. » 25.12, » 3.1, » 5.83, » 33.01.

Optische Konstante in absolutem Akohol: s = 0.0457 g abs. trockne Sbst.; G = 3.0861 g; d = 0.8006; α 1 dm = — 1.28°. $[\alpha]_D^{20°}$ = — 107.97°.

Die einmal aus Essigester mit Äther umgelöste Substanz drehte 107.39° nach links.

Die mehrfach in derselben Weise umkrystallisierte Substanz hat keinen Schmelzpunkt. Bei 120° tritt Sintern, bei 160° stürmische Zersetzung unter Braunfärbung und Gasentwicklung ein.

Der Körper ist leicht löslich in Essigester, Aceton, Alkohol und warmem Wasser; in Äther und kaltem Wasser schwer, in Petroläther fast unlöslich. Will man ihn krystallisiert erhalten, so läßt man eine

essigätherische Lösung langsam eindunsten; dabei scheidet er sich in warzenförmigen Krystallgebilden ab.

Läßt man Dibromacetyl-*l*-cystin 6 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur mit der fünffachen Menge 25-proz. Ammoniak stehen, so ist alles Halogen abgespalten. Die weitere Verarbeitung erfolgt in gewohnter Weise über die Silbersulfat-Methode. Bei der Amidierung scheint beträchtliche Racemisierung eingetreten zu sein, denn nach öfterem Umfällen aus Wasser mit Alkohol enthielt das Präparat immer noch etwa 10 % Racemkörper.

Optisches Verhalten in Wasser: s = 0.0299 g lufttr. Sbst.: G = 2.0811 g; d = 1.0062; $\alpha_{1\,dm}$ = — 1.30°. $[\alpha]_D^{20^0}$ = — 89.92°.

Zur Analyse wurde im Vakuum bei 80° getrocknet.

0.1399 g Sbst.: 15.6 ccm $^n/_{10}$-H_2SO_4.

Ber. N 15.82. Gef. N 15.61.

Die Ausbeute an viermal umgefälltem Diglycyl-*l*-cystin betrug 41 % der Theorie.

Di-jodacetyl-*l*-cystin,

COOH.CH.CH₂.S.S.CH₂.CH.COOH
CH₂J.CO.NH   NH.CO.CH₂J

Zur Kupplung angewandt: 4.8 g Cystin (1 Mol.) in 40 ccm $^n/_1$-NaOH gelöst; dazu abwechselnd 9.82 g frisch bereitetes Jodacetylchlorid (2.4 Mol.) und 60 ccm $^n/_1$-NaOH (3 Mol.).

Nach Übersäuern mit fünffach-normaler Salzsäure schied sich der Körper als Öl ab, das binnen 12 Stunden fest wurde. Es wurde abfiltriert (4.1 g). Die Mutterlauge wurde mit Essigester extrahiert und nach den unten folgenden Angaben weiter verarbeitet. Es ließen sich noch 0.6 g isolieren. Gesamtausbeute also 4.7 g oder 41 % der Theorie.

Zur Reinigung wurde das Rohprodukt in Essigester gelöst, filtriert, zum Sirup eingedunstet und mit Äther gefällt. Dabei resultierte eine halbfeste Masse. Sie wurde einige Male mit Äther gewaschen und hierauf mit Wasser zerrieben. Nach einigem Stehen verwandelte sie sich in ein amorphes, fast farbloses Pulver. Läßt man eine alkoholische Lösung langsam eindunsten, so erhält man die Substanz in prachtvollen Nadeln.

Zur Analyse und optischen Bestimmung wurde im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

0.1527 g Sbst.: 0.1204 g CO_2, 0.0376 g H_2O. — 0.1316 g Sbst.: 4.57 ccm $^n/_{10}$-H_2SO_4.

$C_{10}H_{14}O_6N_2S_2J_2$. Ber. C 20.83, H 2.45, N 4.86.
Gef. » 21.50, » 2.76, » 4.86.

Optische Konstante in Alkohol: s = 0.0268 g; G = 1.021 g; d = 0.7991; $\alpha_{1\,dm}$ = — 2.00°. $[\alpha]_D^{20^0}$ = — 95.35°.

Ein andres Präparat drehte 94.35° nach links.

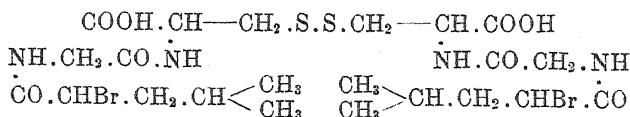
Die mehrfach umgelöste Substanz besitzt keinen scharfen Schmelzpunkt; bei 144° tritt Sintern ein; bei 150° schmilzt sie unter Gasentwicklung undeutlich und wenig später verkohlt sie.

Die Amidierung des Jodderivates zu Diglycyl-cystin und die weitere Verarbeitung erfolgte in gewohnter Weise. Nach Entfernen des Bromammoniums mit Silbersulfat wurde das Polypeptid aus der halogen- und schwefelsäurefreien Lösung mit absolutem Alkohol gefällt.

Optische Konstante in Wasser: s = 0.0295 g lufttr. Sbst.; G = 1.716 g; d = 1.0074; $\alpha_{1\,dm}$ = — 1.72°. $[\alpha]_D^{20^0}$ = — 99.32°.

Di-*l*-leucyl-diglycyl-*l*-cystin

Di-*d*-α-bromisocapronyl-diglycyl-*l*-cystin.

$$\begin{array}{ll} \text{COOH.CH—CH}_2\text{.S.S.CH}_2\text{—CH.COOH} & \\ \text{NH.CH}_2\text{.CO.NH} \qquad\qquad \text{NH.CO.CH}_2\text{.NH} & \\ \text{CO.CHBr.CH}_2\text{.CH}<^{\text{CH}_3}_{\text{CH}_3} \quad ^{\text{CH}_3}_{\text{CH}_3}>\text{CH.CH}_2\text{.CHBr.CO} & \end{array}$$

3.54 g Diglycyl-cystin (1 Mol.) wurden in 20 ccm $^n/_1$-NaOH (1 Mol.) gelöst und mit 5.13 g *d*-α-Bromisocapronylchlorid (2.4 Mol.) und 60 ccm $^n/_1$-NaOH (3 Mol.) unter zeitweiliger Eiskühlung gekuppelt. Nach Übersäuern mit fünffach-normaler Salzsäure schied sich das Kupplungsprodukt sofort in amorphem Zustande ab (4.0 g). Zur Reinigung wurde es aus Essigester mit Äther umgefällt und die entstandene halbfeste Masse einige Male mit kaltem Äther gewaschen. Nach seiner Entfernung im Vakuumexsiccator verwandelte sie sich in ein amorphes Pulver. An so gereinigtem Material wurden 3.5 g oder 49.5 % der Theorie erhalten.

Zur Analyse wurde im Vakuum bei 80° getrocknet.

19.875 mg Sbst.: 27.355 mg CO_2, 9.135 mg H_2O. — 0.1359 g Sbst.: 7.80 ccm $^n/_{10}$-H_2SO_4.

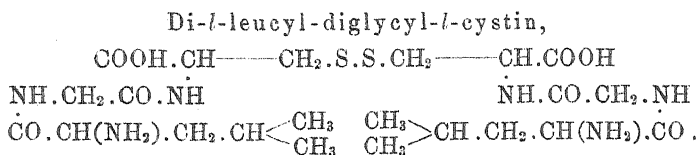
$C_{22}H_{36}O_8N_4S_2Br_2$ (708.31). Ber. C 37.27, H 5.12, N 7.91.
Gef. » 37.54, » 5.14, » 8.04.

Optisches Verhalten in Alkohol: s = 0.0496 lufttr. Sbst. = 0.0461 abs. trockne Sbst.; G = 1.9932 g; d = 0.7954; $\alpha_{1\,dm}$ = — 0.40°. $[\alpha]_D^{20^0}$ = — 21.76°.

Die absolut trockne Substanz sintert bei 133°, schmilzt bei 147° unscharf und zersetzt sich wenig später unter Gasentwicklung und Braunfärbung.

Der Körper ist in Alkohol und Aceton leicht, in Essigester ziemlich leicht, in Wasser und Äther schwer und endlich in Petroläther sehr schwer löslich.

Di-*l*-leucyl-diglycyl-*l*-cystin,

COOH.CH——CH$_2$.S.S.CH$_2$——CH.COOH
NH.CH$_2$.CO.NH NH.CO.CH$_2$.NH
CO.CH(NH$_2$).CH$_2$.CH<$^{CH_3}_{CH_3}$ $^{CH_3}_{CH_3}$>CH.CH$_2$.CH(NH$_2$).CO.

3 g obigen Bromkörpers wurden mit 15 ccm bei 0° gesättigtem Ammoniak amidiert. Nach 6 Tagen war alles Halogen abgespalten. Das überschüssige Ammoniak wurde im Vakuum bei 30° abgedunstet und der zurückbleibende Sirup von Dileucyl-diglycyl-cystin mit Alkohol versetzt. Das Polypeptid schied sich als farbloses, amorphes Pulver aus, während das Bromammonium zum größten Teil in der Mutterlauge verblieb.

Zur völligen Reinigung wurde ersteres noch einmal aus Wasser mit Alkohol umgelöst und hierauf für die Analyse bei 80° getrocknet.

0.167 g Sbst.: 0.2761 g CO_2, 0.1023 g H_2O. — 0.0971 g Sbst.: 9.91 ccm $^n/_{10}$-H_2SO_4.

$C_{22}H_{40}O_8N_6S_2$ (580.51). Ber. C 45.48, H 6.94, N 14.48.
Gef. » 45.09, » 6.86, » 14.30.

Optisches Verhalten in Wasser: s = 0.0265 g lufttr. Sbst. = 0.0245 g absol. trockne Sbst.; G = 3.1936 g; d = 1.0020; α1 dm = — 0.53°. $[\alpha]_D^{20°}$ = —63.89° (für lufttr. Sbst.); $[\alpha]_D^{20°}$ = — 72.24° (f. abs. trockene Sbst.)

Ein anderes Präparat drehte 65.33° bezw. 73.89° nach links.

Optisches Verhalten in Normalsalzsäure: s = 0.0254 g lufttr. Sbst. = 0.0225 g abs. trockne Sbst.; G = 3.0281 g; d = 1.0251 g; α1 dm = — 0.57°. $[\alpha]_D^{20°}$ = — 66.29° (für lufttr. Sbst.); $[\alpha]_D^{20°}$ = — 75.45° (für abs. trockne Sbst.).

Ein anderes Präparat drehte in lufttrocknem Zustande 66.86° nach links. Die Substanz gibt eine sehr deutliche Biuretreaktion; die Färbung ist schwächer als beim später zu beschreibenden Dileucyl-dialanyl-cystin, jedoch stärker als beim Diglycyl-dileucyl-cystin. Die Versuche wurden in allen drei Fällen folgendermaßen angesetzt:

Zu 1 ccm einer 1-prozentigen Polypeptidlösung wurden 1.5 ccm 33-prozentiger Natronlauge und 1 ccm einer 2‰-Kupfersulfatlösung gegeben.

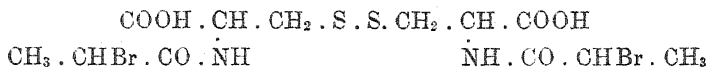
Sodann wurde die Aussalzbarkeit der Substanz mit Kochsalz in schwach salpetersaurer und mit Ammoniumsulfat in wäßriger Lösung untersucht. Es ergab sich, daß 0.11 ccm kalt gesättigte Kochsalzlösung zu 1 ccm 1-prozentiger Polypeptidlösung gebracht Aussalzung bewirkte. Bei Zugabe von 0.26 ccm kalt gesättigter Ammoniumsulfatlösung erfolgte bleibende Opalescenz; nach weiteren 0.04 ccm entstand Fällung.

Der Körper färbt sich bei 172° gelb; bei 190° beobachtet man beginnende Gasentwicklung und bei 213° Verkohlung.

Die Substanz ist in kaltem Wasser leicht, in Methylalkohol ziemlich schwer, in Äthylalkohol schwer und endlich in Äther, Aceton, Petroläther und Ligroin äußerst schwer löslich.

Di-*l*-alanyl-*l*-cystin.

Di-*l*-α-brompropionyl-*l*-cystin.

$$\begin{array}{ccc} & COOH.CH.CH_2.S.S.CH_2.CH.COOH & \\ CH_3.CHBr.CO.NH & & NH.CO.CHBr.CH_3 \end{array}$$

Die Kupplung und die weitere Verarbeitung erfolgten wie bei dem von Fischer und Suzuki dargestellten Di-*d,l*-brompropionyl-*l*-cystin[1]), nur wurde anstatt des Säurebromids das Säurechlorid verwendet. Angewandt: 1.2 g Cystin (1 Mol.) in 10 ccm $^n/_1$-NaOH gelöst; dazu unter zeitweiliger Eiskühlung in kleinen Portionen 2.06 g *l*-α-Brompropionylchlorid (2.4 Mol.) und 15 ccm $^n/_1$-NaOH (3 Mol.) gegeben.

Ausbeute an getrockneter Substanz 1.7 g oder $66^2/_3$ % der Theorie.

Zur Analyse wurde zunächst bei gewöhnlicher Temperatur und hierauf bei 80° im Vakuum getrocknet.

0.138 g Sbst.: 5.14 ccm $^n/_{10}$-H_2SO_4.

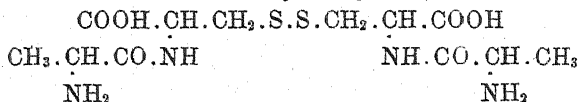
$C_{12}H_{18}O_6N_2S_2Br_2$ (510.14). Ber. N 5.49. Gef. N 5.41.

Optisches Verhalten in Alkohol: s = 0.0404 g lufttr. Sbst. = 0.0372 g abs. trockne Sbst.; G = 1.8282 g; d = 0.8001: $\alpha_{1\,dm} = -2.17^0$. $[\alpha]_D^{20^0} = -133.23^0$ (für abs. trockne Sbst.).

Das Präparat, einmal aus Essigester mit Äther umgefällt, drehte 132.97° nach links.

Der Schmelzpunkt der scharf getrockneten Substanz wurde zu 141° gefunden. Die übrigen Eigenschaften sind denen des Di-*d,l*-brompropionyl-cystins völlig analog.

Di-*l*-alanyl-*l*-cystin,

$$\begin{array}{ccc} & COOH.CH.CH_2.S.S.CH_2.CH.COOH & \\ CH_3.CH.CO.NH & & NH.CO.CH.CH_3 \\ NH_2 & & NH_2 \end{array}$$

Wird 1 g obigen Bromkörpers unter Eiskühlung mit der fünffachen Menge 25-prozentigem Ammoniak versetzt, so ist binnen 6 Tagen alles Halogen abgespalten. Hierauf wird das überschüssige

---

[1]) E. Fischer und U. Suzuki, B. 37, 4578 [1904].

Ammoniak im Vakuum abgedunstet. Dabei bleibt das gebildete Polypeptid als schwer löslich in krystallinischem Zustand zurück. Zur Entfernung des Bromammoniums wird es zweimal aus möglichst wenig heißem Wasser umkrystallisiert. Beim Erkalten scheidet es sich in prachtvollen, leucinähnlichen Schuppen aus, unter dem Mikroskop als Nadeln und Prismen erkennbar (0.3 g). Aus den stark konzentrierten, wäßrigen Mutterlaugen konnten durch Fällen mit Alkohol noch 0.3 g isoliert werden. Das durch Zusatz von Alkohol gewonnene Tripeptid hält ähnlich wie sein Antipode hartnäckig 1 Mol. Wasser zurück. Bei 80° im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet verbrauchten 0.0919 g Sbst. 9.19 ccm $^n/_{10}$-H_2SO_4.

$C_{12}H_{22}O_6N_4S_2 + H_2O$ (400.37). Ber. N 14.00. Gef. N 14.01.

Die aus wäßriger Lösung erhaltene Substanz besitzt diese Eigenschaften nicht, sie verhält sich völlig analog dem Di-*d*,*l*-alanyl-*l*-cystin. Wie diese läßt sie sich binnen wenigen Stunden bei 100° völlig trocknen.

20.94 mg Sbst.: 28.89 mg CO_2, 11.04 mg H_2O. — 0.096 g Sbst.: 9.91 ccm $^n/_{10}$-H_2SO_4.

$C_{12}H_{22}O_6N_4S_2$ (382.36). Ber. C 37.66, H 5.80, N 14.66.
Gef. » 37.63, » 5.90, » 14.46.

Optisches Verhalten der wasserschwerlöslichen, krystallisierten Substanz in Normalsalzsäure: s = 0.0194 g lufttr. Sbst. = 0.0192 g abs. trockne Sbst.; G = 1.8762 g; d = 1.0377; $\alpha_{1\,dm} = -2.42°$. $[\alpha]_D^{20°} = -227.90°$ (für abs. trockne Sbst.).

Fischer und Suzuki[1]) fanden für das Drehungsvermögen des Di-*d*,-*l*-alanyl-*l*-cystins —192.8° in salzsaurer Lösung.

Wie später ersichtlich, wurde dasjenige des Di-*d*-alanyl-*l*-cystins zu —135.74° festgestellt. Nach den für *l*- und *d*-Alanyl-*l*-cystin gefundenen Werten wäre im Hinblick auf den Drehungswert des *d*, *l*-Alanyl-*l*-cystins das Drehungsvermögen der *l*- oder *d*-Komponente oder beider zu niedrig. Es ist nun möglich, daß bei der Amidierung partielle Racemisierung eingetreten ist, so daß trotz sorgfältigster Reinigung ein optisch einwandfreies Präparat nicht erhalten werden konnte. Das ist aber sehr unwahrscheinlich, da innerhalb der Fehlergrenzen immer dieselbe spezifische Drehung festgestellt wurde.

Es ist nicht ganz ausgeschlossen, daß Fischer und Suzuki ein Präparat in Händen hatten, das z. T. bereits aus *l*-Alanyl-*l*-cystin bestand, da letzteres beim Umkrystallisieren als schwer löslich ausfällt, während, wie weiter unten ersichtlich, *d*-Alanyl-*l*-cystin in Lösung bleibt.

Die Substanz besitzt keinen Schmelzpunkt. Bei 205° nimmt sie gelbliche Färbung an; bei höherer Temperatur verkohlt sie. Die Löslichkeitsverhältnisse sind aus dem oben Gesagten ersichtlich.

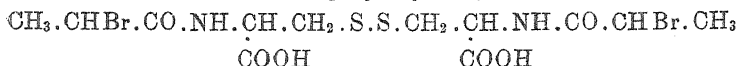
---

[1]) E. Fischer und U. Suzuki, B. **37**, 4579 [1904].

Di-*l*-leucyl-di-*d*-alanyl-*l*-cystin.

Di-*d*-alanyl-*l*-cystin.

Di-*d*-brompropionyl-*l*-cystin,

$$\begin{array}{c} CH_3.CHBr.CO.NH.\underset{\displaystyle COOH}{CH}.CH_2.S.S.CH_2.\underset{\displaystyle COOH}{CH}.NH.CO.CHBr.CH_3 \end{array}$$

Die Darstellung und die weitere Verarbeitung erfolgte ebenfalls wie beim Di-*d*,*l*-brompropionyl-*l*-cystin [1]), nur wurde wieder an Stelle von inaktivem Brompropionylbromid *d*-Brompropionylchlorid verwendet. Die Mengenverhältnisse sind beim vorigen Bromkörper zu ersehen.

Die Ausbeute betrug an absolut trocknem Produkt 74 % der Theorie.

Für die Analyse wurde zunächst bei gewöhnlicher Temperatur und hierauf bei 80° im Vakuum getrocknet.

0.1444 g Sbst.: 0.1504 g CO_2, 0.0494 g H_2O. — 0.1305 g Sbst.: 0.0957 g AgBr. — 0.1299 g Sbst.: 5.11 ccm $^n/_{10}$-H_2SO_4.

$C_{12}H_{18}O_6N_2S_2Br_2$ (510.14). Ber. C 28.23, H 3.56, N 5.49, Br 31.33.
Gef. » 28.41, » 3.83, » 5.51, » 31.21.

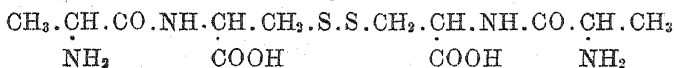
Optische Konstante in Alkohol: s = 0.095 g abs. trockne Sbst.; G = 4.4575 g; d = 0.8033; $\alpha_{1\,dm} = -1.66^0$. $[\alpha]_D^{20^0} = -96.96^0$.

Dieses Präparat, aus Essigester mit Äther umgelöst, drehte 96.24° nach links. Andere Präparate wiesen innerhalb der Fehlergrenzen dieselbe spezifische Drehung auf.

Der Schmelzpunkt der scharf getrockneten Substanz liegt bei 142°. Alle übrigen Eigenschaften stimmen mit denen des racemischen Di-brompropiony-*l*-cystins völlig überein.

Aus alkoholischer Lösung krystallisiert der Körper bei langsamem Eindunsten in prachtvollen, büschel- und federförmigen Nadeln.

Di-*d*-alanyl-*l*-cystin,

$$CH_3.\underset{\displaystyle NH_2}{CH}.CO.NH.\underset{\displaystyle COOH}{CH}.CH_2.S.S.CH_2.\underset{\displaystyle COOH}{CH}.NH.CO.\underset{\displaystyle NH_2}{CH}.CH_3$$

Die Amidierung obigen Bromkörpers und die spätere Verarbeitung des entstandenen Di-*d*-alanyl-*l*-cystins erfolgt in derselben Weise wie bei Di-*d*,*l*-brompropionyl-*l*-cystin [1]); nur wird die Behandlung mit Ammoniak nicht in der Hitze, sondern unter Eiskühlung bewirkt, um partielle Racemisierung zu vermeiden. Dementsprechend wird natürlich auch das Abdunsten des Ammoniaks im Vakuum bei 30° vorgenommen.

---

[1]) E. Fischer und U. Suzuki, loc. cit.

Das aus Wasser mit Alkohol ausgefällte Tripeptid hält ebenfalls hartnäckig 1 Mol. Wasser zurück. Zur Analyse wurde zunächst bei 80° getrocknet.

0.1712 g Sbst.: 0.228 g CO_2, 0.0971 g H_2O. — 0.1544 g Sbst.: 15.2 ccm $^n/_{10}$-H_2SO_4. — 0.1333 g Sbst.: 16.2 ccm N (20°, 759 mm, 33-proz. KOH).

$C_{12}H_{22}O_6N_4S_2 + H_2O$ (400.37).

Ber. C 35.97, H 6.04, N 14.00, 14.00.

Gef. » 36.32, » 6.35, » 13.79 (Kjeldahl), 13.89 (Dumas).

0.0531 g der bei 80° nicht mehr an Gewicht abnehmenden Substanz verloren bei 140° 0.0025 g Wasser.

$C_{12}H_{22}O_6N_4S_2 + H_2O$. Ber. H_2O 4.5. Gef. H_2O 4.71.

Die so getrocknete Substanz wurde nach Kjeldahl verbrannt.

0.0505 g Sbst.: 5.25 ccm $^n/_{10}$-H_2SO_4.

$C_{12}H_{22}O_6N_4S_2$ (382.36). Ber. N 14.66. Gef. N 14.57.

Die bei 140° getrocknete Substanz ergab folgende Werte:

18.32 mg Sbst.: 25.16 mg CO_2, 9.84 mg H_2O. — 6.261 mg Sbst.: 0.830 ccm N (21.5°, 714 mm, 50-proz. KOH). — 21.015 mg Sbst.: 25.710 mg $BaSO_4$.

$C_{12}H_{22}O_6N_4S_2$ (382.36). Ber. C 37.66, H 5.80, N 14.66, S 16.77.

Gef. » 37.46, » 6.01, » 14.44, » 16.81.

Drehungsvermögen in $^n/_1$-HCl: s = 0.0307 g lufttrockne Sbst. = 0.0268 g abs. trockne Sbst.; G = 2.137; d = 1.0272; $\alpha_{1\,dm} = -1.77°$. $[\alpha]_D^{20°} = -137.40°$ (für abs. trockne Sbst.): $[\alpha]_D^{20°} = -119.94°$ (für lufttrockne Sbst.)

Andere lufttrockne Präparate drehten 120.82° bezw. 119.96° nach links.

Die Substanz besitzt keinen Schmelzpunkt. Wenig oberhalb 200° tritt Gelbfärbung auf; bei noch höherer Temperatur gewahrt man Verkohlung.

Der Körper wird von Wasser leicht, von Alkohol und den gebräuchlichen organischen Solvenzien sehr schwer aufgenommen. In Bezug auf ersteres Lösungsmittel unterscheidet er sich also vom Di-*d*,*l*-alanyl-cystin[1]) und vom Di-*l*-alanyl-cystin.

Di-*l*-leucyl-di-*d*-alanyl-*l*-cystin.

Di-*d*-α-bromisocapronyl-di-*d*-alanyl-*l*-cystin.

3.82 g obigen Tripeptids (1 Mol.) wurden in 20 ccm $^n/_1$-Natronlauge (1 Mol.) gelöst und mit 5.1 g *d*-α-Brom-isocapronylchlorid (2.4 Mol.) und 30 ccm (3 Mol.) $^n/_1$-Natronlauge unter zeitweiliger Eiskühlung gekuppelt. Nach Übersäuern mit fünffach-normaler Salzsäure schied

---

[1]) E. Fischer und U. Suzuki, loc. cit.

sich der gebildete Bromkörper sofort in amorphem Zustande aus. Er wurde abfiltriert und zur Reinigung aus wenig Essigester mit Äther umgefällt. Es entstand eine zähe Masse, die einige Male mit Äther zur Entfernung von anhaftender Halogenfettsäure gewaschen wurde. Nach seinem völligen Verdunsten im Vakuumexsiccator resultierte ein farbloses Pulver (2.0 g). Aus der Waschflüssigkeit konnten auf gleiche Weise noch 1.25 g isoliert werden. Die Gesamtausbeute betrug also 3.25 g oder 44 % der Theorie.

Zur Analyse wurde bei 80° im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet.

0.1363 g Sbst.: 0.194 g CO_2, 0.068 g H_2O. — 0.1027 g Sbst.: 0.0513 g AgBr. — 0.1762 g Sbst.: 9.78 ccm $^n/_{10}$-H_2SO_4.

$C_{24}H_{40}O_8N_4S_2Br_2$ (736.36). Ber. C 39.11, H 5.48, N 7.61, Br 21.71.
Gef. » 38.82, » 5.58, » 7.78, » 21.26.

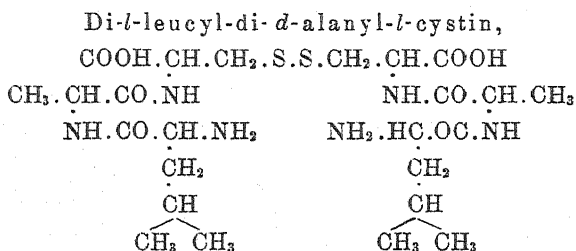
Optisches Verhalten in Alkohol: s = 0.0363 g lufttrockne Sbst. = 0.035 g abs. trockne Sbst.: G = 1 855 g; d = 0.7944; $\alpha_{1\,dm} = -0.82°$. $[\alpha]_D^{20°} = -52.67$ (f. lufttrockne Sbst.); $[\alpha]_D^{20°} = -54.53°$ (f. abs. trockne Sbst.).

Ein anderes lufttrocknes Präparat drehte 52.38° nach links.

Die Substanz ist leicht in Alkohol und Aceton, ziemlich leicht in Essigester, schwer in Äther und endlich sehr schwer in Petroläther löslich.

Sie besitzt keinen Schmelzpunkt. Bei 160° tritt beginnende Gasentwicklung ein; wenig später zersetzt sie sich unter Verkohlung.

Di-*l*-leucyl-di-*d*-alanyl-*l*-cystin,

```
           COOH.CH.CH2.S.S.CH2.CH.COOH
CH3.CH.CO.NH                    NH.CO.CH.CH3
     NH.CO.CH.NH2          NH2.HC.OC.NH
           CH2                  CH2
           CH                   CH
        CH3  CH3             CH3  CH3
```

1.5 g obigen Bromkörpers wurden unter Eiskühlung mit 9 ccm 25-prozentigem Ammoniak amidiert und die Flüssigkeit 6 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Nach Ablauf dieser Zeit war alles Halogen abgespalten. Das überschüssige Ammoniak wurde bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum abgedunstet und zum zurückbleibenden Sirup von Di-*l*-leucyl-di-*d*-alanyl-*l*-cystin und Bromammonium Alkohol gegeben.

Das Polypeptid fiel aus, das Halogen blieb gelöst. Zur völligen Reinigung wird ersteres noch einmal in derselben Weise aus Wasser

mit Alkohol umgefällt, hierauf abgesaugt und mit Alkohol und Äther gewaschen. Ausbeute 0.6 g oder 48 % der Theorie.

Zur Analyse wurde im Vakuum bei 140° getrocknet.

17.91 mg Sbst.: 31.094 mg CO_2, 12.12 mg H_2O. — 0.0855 g Sbst.: 8.35 ccm $n/_{10}$-H_2SO_4.

$C_{24}H_{44}O_8N_6S_2$ (608.55). Ber. C 47.32, H 7.29, N 13.81.
Gef. » 47.34, » 7.57, » 13.68.

Optisches Verhalten in Wasser: s = 0.0162 g abs. trockne Sbst.; G = 2.524 g; d = 1.0028; $\alpha_{1\,dm}$ = — 0.76°. $[\alpha]_D^{20^0}$ = — 115.29°.

Optisches Verhalten in Normalsalzsäure: s = 0.0193 g abs. trockne Sbst.; G = 2.3513 g; d = 1.0283 g; $\alpha_{1\,dm}$ = — 1.07°. $[\alpha]_D^{20^0}$ = — 126.77°.

Der Körper gibt die stärkste Biuretreaktion unter allen drei Pentapeptiden. Mit Ammoniumsulfat und Kochsalz ist er sehr leicht aussalzbar. Schon 0.10 ccm kalt gesättigte Ammoniumsulfatlösung genügen, um in 1 ccm einer 1-prozentigen Polypeptidlösung dauernde Opalescenz zu erzeugen. Nach Zusatz von weiteren 0.10 ccm desselben Fällungsmittels erfolgte die Aussalzung in großen Flocken.

Mit kalt gesättigter, schwach salpetersaurer Kochsalzlösung läßt sie sich noch leichter bewirken; 0.04 ccm derselben rufen Fällung in 1 ccm einer 1-prozentigen Peptidlösung hervor.

Der Körper besitzt keinen Schmelzpunkt. Bei 177° tritt Gelbfärbung auf; wenig oberhalb 200° zersetzt er sich unter Gasentwicklung und Bräunung.

Die Substanz ist in Wasser leicht, in Alkohol und den andern organischen Lösungsmitteln schwer löslich.

Diglycyl-di-*l*-leucyl-*l*-cystin.

Di-*l*-leucyl-*l*-cystin[1]).

Di-*d*-α-bromisocapronyl-*l*-cystin.

Die Kupplung erfolgte nach der angeführten Literaturstelle. Der Körper existiert in einer ätherleichtlöslichen und einer schwerlöslichen Form. Nach dem Eindunsten der ätherischen Lösung in der Wärme geht letztere auf neuen Ätherzusatz in erstere über. Dieses Verhalten ist vielleicht bedingt durch einen Übergang der Lactimform in die Lactamform. Vergleiche das Verhalten von *d,l*-Leucyl-diglycyl-glycin[2]).

Das Drehungsvermögen in Alkohol wurde bei zwei verschiedenen Präparaten zu —132.25° und —133.81° gefunden. Fischer und

---

[1]) E. Fischer und O. Gerngroß, B. **42**, 1487 [1909].

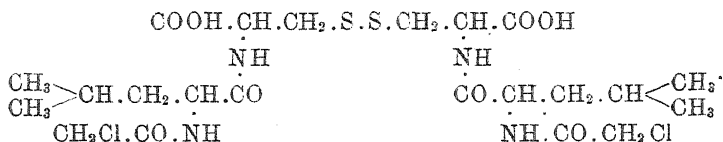
[2]) E. Fischer, B. 38, 611 [1903]; Emil Fischer, Untersuchungen über Aminosäuren, Polypeptide und Proteine. Berlin 1906, S. 41.

Gerngroß geben dasselbe zu —133.7° und —132..0° an. Schmp. 118—120° (unkorr.). Nach Fischer und Gerngroß 121—123° (korr.).

Die Amidierung zu Di-*l*-leucyl-*l*-cystin erfolgte genau nach der angegebenen Literaturstelle. Die spez. Drehung bei zwei verschiedenen Präparaten betrug —134.55° und —135.77°. Fischer und Gerngroß bestimmten sie zu —136.6°. In wäßriger Lösung wurde sie von uns zu —110.20° gefunden.

Diglycyl-di-*l*-leucyl-*l*-cystin.

Di-chloracetyl-di-*l*-leucyl-*l*-cystin,

$$\begin{array}{ccc} & \mathrm{COOH.CH.CH_2.S.S.CH_2.CH.COOH} & \\ & \mathrm{NH} \qquad\qquad \mathrm{NH} & \\ \mathrm{{CH_3 \atop CH_3}{>}CH.CH_2.CH.CO} & & \mathrm{CO.CH.CH_2.CH{<}{CH_3 \atop CH_3}} \\ \mathrm{CH_2Cl.CO.NH} & & \mathrm{NH.CO.CH_2Cl} \end{array}$$

2.0 g obigen Tripeptids wurden in 8.6 ccm $^n/_1$-NaOH gelöst und mit 1.5 g Chloracetylchlorid und 17.5 ccm $^n/_1$-NaOH gekuppelt. Beim Übersäuern mit fünffach-normaler Salzsäure fiel das Produkt in amorphem Zustande aus; es wurde abfiltriert (1.5 g oder 58 % der Theorie). Zur Reinigung wurde es aus wenig Essigester mit Äther umgefällt und die entstandene zähe Masse mit Äther gewaschen. Nach seiner Entfernung im Vakuumexsiccator verwandelte sie sich in ein amorphes Pulver.

Zur Analyse wurde im Vakuum bei 80° getrocknet.

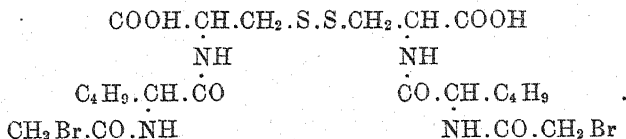
0.1041 g Sbst.: 6.57 ccm $^n/_{10}$-H_2SO_4.

$C_{22}H_{36}O_8N_4S_2Cl_2$ (619.39). Ber. N 9.05. Gef. N 8.84.

Optische Konstante in Alkohol: s = 0.0416 g; G = 2.6335 g; d = 0.8006; α 1 dm = — 1.3°. $[\alpha]_D^{20^0}$ = — 102.8°.

Die Substanz besitzt keinen Schmelzpunkt. Bei 120° zersetzt sie sich unter Braunwerden und Gasentwicklung. In Alkohol und Aceton ist sie leicht, in Essigester ziemlich leicht, im Äther schwer und endlich in Petroläther sehr schwer löslich.

Di-bromacetyl-di-*l*-leucyl-*l*-cystin,

$$\begin{array}{ccc} & \mathrm{COOH.CH.CH_2.S.S.CH_2.CH.COOH} & \\ & \mathrm{NH} \qquad\qquad \mathrm{NH} & \\ \mathrm{C_4H_9.CH.CO} & & \mathrm{CO.CH.C_4H_9} \\ \mathrm{CH_2Br.CO.NH} & & \mathrm{NH.CO.CH_2Br} \end{array}$$

4.40 g Di-*l*-leucyl-*l*-cystin (1 Mol.) wurden in 18.8 ccm $^n/_1$-NaOH (1 Mol.) gelöst und unter Eiskühlung mit 3.6 g Bromacetylchlorid (2.4 Mol.) und 28.5 ccm Normalnatronlauge (3 Mol.) gekuppelt. Über-

säuern der alkalischen Flüssigkeit mit fünffach-normaler Salzsäure bewirkte Ausscheidung des entstandenen Bromderivates. Es wurde abfiltriert (5.1 g). Zur Reinigung wurde aus wenig Essigester mit Äther umgefällt und die entstandene halbfeste Masse einige Male gut mit letzterer Flüssigkeit gewaschen. Nach ihrem Verdunsten resultierte ein feines Pulver. Zur Analyse wurde es im Vakuum bei 80° getrocknet.

0.131 g Sbst.: 0.1825 g CO_2; 0.0581 g H_2O. — 0.1108 g Sbst.: 7.7 ccm N (19°, 759 mm, 33-proz. KOH). — 0.1262 g Sbst: 7.11 ccm $^n/_{10}$-H_2SO_4.

$C_{22}H_{36}O_8N_4S_2Br_2$ (708.31).

Ber. C 37.27, H 5.12, N 7.91, 7.91.

Gef. » 37.99, » 4.96, » 7.98 (Dumas), 7.89 (Kjeldahl).

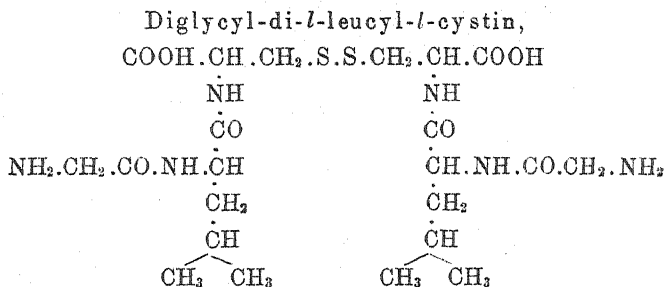
Optisches Verhalten in Alkohol: s = 0.0312 g lufttr. Sbst.: 0.0301 g abs. trockne Sbst.; G = 1.7792; d = 0.7944; $\alpha_{1\,dm}$ = — 0.75°. $[\alpha]_D^{20°}$ = — 53.84° (für lufttr. Sbst.); $[\alpha]_D^{20°}$ = — 55.81° (für abs. trockne Sbst.).

Die aus Essigester mit Äther umgelöste Substanz drehte 53.15° nach links (in lufttrocknem Zustande). Löslichkeitsverhältnisse: Alkohol leicht, Essigäther ziemlich leicht, Äther schwer, Petroläther sehr schwer löslich.

Beim Eindunsten einer gesättigten ätherischen Lösung scheidet sich die Substanz in undeutlichen Krystallen aus.

Der Körper besitzt keinen deutlichen Schmelzpunkt. Bei 120° sintert er stark zusammen; bei 166° tritt vollständige Zersetzung unter Braunfärbung und Gasentwicklung ein.

Diglycyl-di-*l*-leucyl-*l*-cystin,

```
                COOH.CH.CH2.S.S.CH2.CH.COOH
                     NH             NH
                     CO             CO
NH2.CH2.CO.NH.CH               CH.NH.CO.CH2.NH2
                     CH2            CH2
                     CH             CH
                  CH3  CH3       CH3  CH3
```

2.5 g obigen Bromkörpers wurden in 15 ccm bei 0° gesättigtem Ammoniak gelöst und zwecks Abspaltung des Broms 6 Tage lang bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Die weitere Verarbeitung erfolgte in gewohnter Weise. Das entstandene Halogenammonium wurde durch Auslaugen mit Alkohol vom Pentapeptid getrennt. Die Ausbeute an letzterem betrug 1.5 g. Zur Analyse wurde zweimal aus Wasser mit Alkohol umgelöst und hierauf bei 140° im Vakuum getrocknet.

19.485 mg Sbst.: 32.44 mg CO_2, 11.445 mg H_2O. — 0.0793 g Sbst.: 3.05 ccm $^n/_{10}$-H_2SO_4.

$C_{22}H_{40}O_8N_6S_2$ (580.51). Ber. C 45.48, H 6.94, N 14.48.
Gef. » 45.41, » 6.57, » 14.22.

Optisches Verhalten in Wasser: s = 0.0173 g lufttr. Sbst. = 0.0158 abs. trockne Sbst.; G = 2.3755 g; d = 1.0034; $\alpha_{1\,dm}$ = — 0.71°. $[\alpha]_D^{20^0}$ = — 97.16° (für lufttr. Sbst.); $[\alpha]_D^{20^0}$ = — 108.86° (für abs. trockne Sbst.).

Optisches Verhalten in $^n/_1$-Salzsäure; s = 0.0209 g lufttr. Sbst. = 0.0191 g abs. trockne Sbst.; G = 2.2809 g; d = 1.0302; $\alpha_{1\,dm}$ = — 1.16°. $[\alpha]_D^{20^0}$ = — 122.88° (für lufttr. Sbst.); $[\alpha]_D^{20^0}$ = — 134.46° (für abs. trockne Sbst.).

Der Körper gibt eine stark positive Biuretreaktion; jedoch ist sie schwächer als bei dem Isomeren.

Mit Ammoniumsulfat und Kochsalz ist er gleichfalls fällbar. 1 ccm einer 1-prozentigen wäßrigen Peptidlösung forderten zur ersten bleibenden Trübung 0.41 ccm kalt gesättigte Ammoniumsulfatlösung; nach Zusatz von weiteren 0.05 ccm erfolgte Aussalzung. Mit Kochsalzlösung tritt bereits nach Zugabe von 0.07 ccm zu 1 ccm 1-prozentiger Peptidlösung Fällung ein.

Di-β-naphthalinsulfo-*l*-cystin[1]),

$$\begin{array}{ccc} COOH.CH.CH_2.S.S.CH_2.CH.COOH \\ C_{10}H_7.SO_2.NH \qquad\qquad NH.SO_2.C_{10}H_7 \end{array}$$

2.4 g Cystin wurden in 20 ccm $^n/_1$-NaOH gelöst und mit einer ätherischen Lösung von 7.78 g β-Naphthalinsulfochlorid geschüttelt. Im Verlaufe von je 1½ Stunden wurde noch dreimal die gleiche Menge (20 ccm) Normalnatronlauge zugegeben[2]). Nach dem Übersäuern mit 5-fachnormaler Salzsäure fiel aus der im Scheidetrichter von der ätherischen Lösung abgetrennten wäßrigen der entstandene Naphthalinsulfokörper zunächst als Öl aus, das sich jedoch binnen kurzer Zeit in ein amorphes Pulver verwandelte. Es wurde abfiltriert (5.45 g oder 88 % der Theorie) und zur Reinigung aus warmem Alkohol mit Äther umgefällt. Schmp. 214°. Abderhalden hat ihn ebenfalls zu dieser Temperatur gefunden[3]).

Zur Analyse wurde im Vakuum bei 80° getrocknet.

0.1082 g Sbst.: 0.2 g CO_2, 0.0364 g H_2O. — 0.3212 g Sbst.: 10.09 ccm $^n/_{10}$-H_2SO_4. — 0.1785 g Sbst.: 0.2656 g $BaSO_4$.

$C_{26}H_{24}O_8N_2S_4$. Ber. C 50.28, H 3.90, N 4.52, S 20.67.
Gef. » 50.41, » 3.77, » 4.40, » 20.44.

---

1) E. Abderhalden, H. 38, 558.

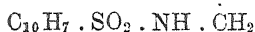
2) E. Fischer und P. Bergell, B. 35, 3779 [1902].

3) E. Abderhalden, l. c.

Optisches Verhalten in $^n/_1$-NaOH: s = 0.1424 g; G = 7.143 g; d = 1.0652; α1 dm = — 1.76°. $[\alpha]_D^{20^0}$ = — 82.88° (für abs. trockne Sbst.).

Der Körper ist in Essigester, Aceton und Natronlauge leicht, in kaltem Alkohol ziemlich schwer, endlich in Wasser, Äther und Petroläther äußerst schwer löslich.

Di-β-naphthalinsulfo-diglycyl-*l*-cystin[1]),

```
                COOH . CH . CH2 . S . S . CH2 . CH . COOH
                       NH                        NH
                       CO                        CO
C10H7 . SO2 . NH . CH2                           CH2 . NH . SO2 . C10H7
```

1.77 g Diglycyl-cystin wurden nach E. Fischer und P. Bergell[1]) in 10 ccm Normalnatronlauge gelöst und mit 3.89 g β-Naphthalinsulfochlorid in ätherischer Lösung und 30 ccm Normalnatronlauge gekuppelt. Nach Zusatz von 5-fachnormaler Salzsäure schied sich das entstandene β-Naphthalinsulfoderivat als Öl aus. Zur Reinigung wird es mehrere Male aus Natronlauge mit 5-fachnormaler Salzsäure umgefällt. Nach einigem Stehen verwandelt es sich schließlich in ein amorphes Pulver (2.0 g). Zwecks weiterer Reinigung wird es aus Alkohol mit Äther umgelöst und zur Analyse bei 80° im Vakuum getrocknet.

0.103 g Sbst.: 0.1859 g CO_2, 0.04 g H_2O. — 0.1087 g Sbst.: 5.83 ccm $^n/_{10}$-H_2SO_4. — 0.1481 g Sbst.: 0.1839 g $BaSO_4$.

$C_{30}H_{30}O_{10}N_4S_4$ (734.56). Ber. C 49.01, H 4.12, N 7.63, S 17.46.
Gef. » 49.22, » 4.35, » 7.51, » 17.06.

Optisches Verhalten in $^n/_1$-NaOH: s = 0.0503 g; G = 6.9962 g; d = 1.0606; α1 dm = — 0.7°. $[\alpha]_D^{20^0}$ = — 91.8° (für abs. trockne Sbst.).

Der Körper zersetzt sich beim Erhitzen auf 200° ohne vorheriges Schmelzen unter Gasentwicklung und Verkohlung.

In Essigester, warmem Alkohol und Natronlauge ist er leicht, in Äther hingegen schwer und endlich in Petroläther äußerst schwer löslich.

Hydrolyse von Di-β-naphthalinsulfo-diglycyl-*l*-cystin mit 10-prozentiger Salzsäure[2]).

1 g Di-β-naphthalinsulfodiglycyl-*l*-cystin wurde während 2 Stunden mit 10-prozentiger Salzsäure am Rückflußkühler gekocht; die Sub-

[1]) E. Fischer und P. Bergell, B. 35, 3779 [1902]; 36, 2592 [1903]; E. Abderhalden und C. Funk, H. 64, 436 [1910].

[2]) E. Fischer und P. Bergell, B. 35, 3779 [1902]; 36, 2592 [1903]; E. Abderhalden und C. Funk, H. 64, 436 [1910].

stanz ging bis auf einen kleinen Teil in Lösung, der ein harziges Aussehen hatte. Das noch heiße Hydrolysat wurde sofort filtriert. Beim Erkalten schieden sich schöne Plättchen von β-Naphthalinsulfoglycin (0.55 g oder 76 % der Theorie) aus, die von der Mutterlauge abfiltriert wurden. Zur Analyse wurde es einmal aus heißem Wasser umkrystallisiert und im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

0.1033 g Sbst.: 3.94 ccm $^{n}/_{10}$-H_2SO_4.

$C_{12}H_{11}O_4NS$ (265.17). Ber. N 5.28. Gef. N 5.34.

Der Schmelzpunkt wurde zu 155° befunden. Fischer und Bergell[1]) geben ihn mit 156° an.

Die Mutterlauge enthielt das Cystin als salzsaures Salz. Sie wurde unter Eiskühlung mit 33-prozentiger Natronlauge neutralisiert und mit Eisessig stark angesäuert. Nach zweitägigem Stehen in der Kälte wurde das ausgeschiedene Cystin abfiltriert und getrocknet (0.2 g oder 66.66 % der Theorie).

0.1488 g Sbst.: 12.3 ccm $^{n}/_{10}$-H_2SO_4.

$C_6H_{12}O_4N_2S_2$ (240.26). Ber. N 11.66. Gef. N 11.58.

Bei der Hydrolyse des Naphthalinsulfoderivates ist partielle Racemisierung des Cystins eingetreten; denn die spezifische Drehung seines Chlorhydrats betrug nur noch etwa 185° nach links.

Cystin-diäthylester-Chlorhydrat[2]).

Gelegentlich anderer Arbeiten waren wir genötigt, Cystin-dimethylester-Chlorhydrat[3]) und Cystin-diäthylester-Chlorhydrat darzustellen. Dabei erwiesen sich Friedmanns Angaben als irrig. Er nimmt an, daß der fragliche Körper 3 Mol. Salzsäure enthalte, was indes nicht zutreffend ist; deshalb möchten wir kurz auf den fraglichen Körper zurückkommen.

Zu seiner Darstellung wurden 3 g Cystin staubfein zerrieben, in 500 ccm Äthylalkohol suspendiert und auf dem Wasserbad mit Salzsäuregas verestert. 0.3 g Cystin blieben ungelöst zurück. Das Reaktionsprodukt wurde im Vakuum stark eingedampft; nach einiger Zeit erfolgte Abscheidung des salzsauren Cystinesters. Durch Zusatz von 250 ccm Äther wurde sie vervollständigt und nach einigem Stehen abgesaugt (3.9 oder 94 % der Theorie). Zur Reinigung von hartnäckig anhaftender Salzsäure wurde dreimal aus warmem Alkohol

[1]) Vergl. Fußnote 1 zu S. 2470.

[2]) E. Friedmann, Beiträge zur chemischen Physiologie und Pathologie, Jahrg. **1903**, S. 16/17.

[3]) E. Fischer und U. Suzuki, H. **45**, 405 [1905].

umgelöst. Es resultierten schöne, seidenglänzende, büschelförmige Nadeln.

Zur Analyse wurde im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

0.107 g Sbst.: 0.1268 g CO_2, 0.0606 g H_2O. — 0.1256 g Sbst.: 6.77 ccm $^n/_{10}$-H_2SO_4. — 0.1583 g Sbst.: 8.53 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$. — 0.2255 g Sbst.: 12.15 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_{10}H_{22}O_4N_2S_2Cl_2$ (369.26). Ber. C 32.50, H 6.01, N 7.59, Cl 19.21.
Gef. » 32.32, » 6.34, » 7.55, » 19.11, 19.11.

Cystin-dimethylester-Chlorhydrat

wurde nach Fischer und Suzuki dargestellt[1]). Zur Analyse wurde im Vakuum bei 80° getrocknet.

0.17 g Sbst.: 9.85 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_8H_{18}O_4N_2S_2Cl_2$ (341.23). Ber. Cl 20.78. Gef. Cl 20.55.

Interessant ist, daß die beiden Esterchlorhydrate, in Äthylalkohol gelöst, nach rechts, hingegen in Methylalkohol und Wasser nach links drehen.

Optisches Verhalten des Äthylester-Chlorhydrats in Wasser: $s = 0.0714$ g; $G = 1.9768$ g; $d = 1.0111$ g; $\alpha_{1\,dm} = -1.75^0$. $[\alpha]_D^{20^0} = -47.96^0$.

Dieses Präparat, aus Alkohol umkrystallisiert, wies eine Drehung von 48.45° nach links auf.

Fischer und Suzuki fanden bei der wäßrigen Lösung des Methylester-Chlorhydrats schon nach kurzer Zeit eine Änderung des Drehungsvermögens, wohl infolge von beginnender Hydrolyse; beim Äthylderivat ließ sich eine merkliche Änderung der Drehung binnen 2 Stdn. nicht feststellen.

Verhalten in Äthylalkohol: $s = 0.082$ g; $G = 4.0039$ g; $d = 0.8039$ g; $\alpha_{1\,dm} = +0.66^0$. $[\alpha]_D^{20^0} = +40.08^0$.

Verhalten in Methylalkohol: $s = 0.0807$ g; $G = 2.4533$ g; $d = 0.8042$ g; $\alpha_{1\,dm} = -1.43^0$. $[\alpha]_D^{20^0} = -54.06^0$.

Drehungsvermögen des Cystin-dimethylester-Chlorhydrats in Äthylalkohol: $s = 0.0673$ g; $G = 6.6488$ g; $d = 0.7921$ g; $\alpha_{1\,dm} = +0.40^0$. $[\alpha]_D^{20^0} = +49.89^0$.

Setzt man aus dem Äthylester-Chlorhydrat den Ester durch Natriumäthylat in Freiheit, so entwickelt letzterer Ammoniak. Er geht dabei in eine ungesättigte Verbindung über, denn das neue Produkt ist imstande, große Mengen von Kaliumpermanganat und Bromwasser zu entfärben. In der Hitze geht diese Umwandlung bedeutend schneller vor sich. Die Ammoniak-Abspaltung haben E. Fischer und U. Su-

[1]) loc. cit.

zuki beim freien Cystin-dimethylester ebenfalls wahrgenommen[1]). Wir halten die Bildung eines Acrylsäure-Derivats von der Formel

$$H_5C_2OOC.CH:CH.S.S.CH:CH.COOC_2H_5$$

resp. $$HOOC.CH:CH.S.S.CH:CH.COOH$$

für wahrscheinlich.

Destilliert man die Aminosäureester, die man aus dem durch vollständige Hydrolyse von Proteinen gewonnenen Aminosäuregemisch nach Emil Fischers Angaben dargestellt hat, dann erhält man schwefelhaltige Produkte, die denen entsprechen, die aus dem Ester des Cystins unter den gleichen Bedingungen sich bilden. Bei der Destillation der Aminosäureester im Hochvakuum beobachtet man bei höherer Temperatur — 120° und mehr — fast plötzlich das Auftreten von Nebeln. Gleichzeitig läßt sich feststellen, daß in der in flüssiger Luft befindlichen Vorlage eine Flüssigkeit sich ansammelt. Sie ist ölig und riecht stark nach Ammoniak und ferner nach Mercaptan und ähnlichen Produkten. Gewöhnlich findet man in der Flüssigkeit einen weißen amorphen Niederschlag. Er nimmt beim Stehen des Destillats zu. Der abfiltrierte Niederschlag gibt Ammoniak ab. Er löst sich schwer in Äther. Das Öl dagegen wird leicht von Äther aufgenommen. Mit Quecksilberchlorid gibt es einen weißen Niederschlag. Es sind im Institute vergleichende Untersuchungen im Gange, um festzustellen, ob die beobachteten Zersetzungsprodukte ausschließlich aus Cystinester hervorgehen, oder ob man genötigt ist, noch nach anderen schwefelhaltigen Verbindungen im Eiweiß zu fahnden.

---

259. Fr. Fichter und Lupu Glantzstein: Elektrochemische Chlorierung von Benzol und Toluol.

(Eingegangen am 2. Oktober 1916.)

Als J. B. Cohen, H. M. Dawson und P. F. Crosland[2]) die elektrochemische Chlorierung von Toluol versuchten, indem sie wäßrige Salzsäure mit Kohleelektroden unter einer Toluolschicht elektrolysierten, fanden sie zu ihrer Überraschung, daß selbst in der Wärme die Substitution sozusagen ausschließlich im Kern und nicht in der Seitenkette erfolgte. Zum gleichen Ergebnis kam gleichzeitig Hans Mühlhofer[3]), der das Toluol in der Salzsäure durch einen Rührer

[1]) E. Fischer und U. Suzuki, H. 45, 405 [1905].

[2]) Soc. 87, 1034 [1905].

[3]) Dissertat., Techn. Hochschule München, 1905.

fein suspendierte und in der Kälte mit Platin-Anoden arbeitete. Diese Beobachtungen sind noch mehrfach durch Wiederholung von anderer Seite bestätigt und ergänzt worden[1]). Allein die ersten Autoren waren in der Anordnung ihrer Versuche nicht glücklich, denn das Arbeiten mit zweiphasigen inhomogenen Elektrolyten erschwert den Einblick in das Wesen der Anodenwirkung sehr.

Bei seinen systematischen Untersuchungen über die Kinetik der Bromierung des Toluols gelangte darum Ludwik Bruner zur Überzeugung, die bisherigen elektrochemischen Substitutionsversuche seien eigentlich gar nicht als solche aufzufassen, sondern dieselbe Wirkung werde durch frei zugesetztes Halogen unter den gewählten Bedingungen ohne Elektroden erzielt[2]). Die Bevorzugung der Kernsubstitution wäre erzwungen durch die Gegenwart ionisierender Lösungsmittel[3]) und hätte mit der elektrochemischen Erzeugung des Halogens gar nichts zu tun. Seine anschauliche frühere Hypothese, daß die Kern-Substitution auf atomares, die Seitenketten-Substitution (Photo-Halogenierung) auf molekulares Halogen zurückzuführen sei[4]), gab Bruner deshalb auf, da die elektrochemische Substitution, die eine Hauptstütze dafür bieten sollte, im Grunde genommen noch gar nicht verwirklicht war.

In ähnlich skeptischer Weise äußerten sich auch R. G. van Name und C. H. Maryott[5]), die bei elektrochemischen Chlorierungen keine Beziehung zwischen Stromdichte und Ausbeute feststellen konnten.

Nun läßt sich aber der Grundfehler der meisten bisherigen Versuche, die Inhomogenität der Lösung, mit Leichtigkeit durch Anwendung genügender Mengen von Eisessig beheben[6]), und sobald man ein in richtigen Verhältnissen hergestelltes, vollkommen klares Gemisch von Benzol, wäßriger Salzsäure und Eisessig unter Variierung der bekannten elektrochemischen Faktoren an geeigneten Anoden bearbeitet, so stellen sich in durchaus normaler Weise gesetzmäßige Zusammenhänge zwischen Stromdichte und Strommenge einerseits, Ausbeute und Zusammensetzung des Produkts andererseits her, so daß an dem Charakter des Vorganges als wahrer elektrochemischer Reaktion kein Zweifel mehr bleibt.

---

[1]) A. F. Holleman, J. J. Polak, F. H. van der Laan, P. C. J. Euwes, R. **27**, 435 [1908]; C. G. Schluederberg, Journ. of phys. Chemistry **12**, 574 [1908].

[2]) L. Bruner und S. Czarnecki, Anzeig. Akad. d. Wiss., Krakau, **1909**, 322.

[3]) L. Bruner und J. Vorbrodt, Anzeig. Akad. d. Wiss., Krakau, **1909**, 221.

[4]) L. Bruner und J. Dluska, Anzeig. Akad. d. Wiss., Krakau, **1907**, 691.

[5]) Amer. Journ. Science Silliman [4] **35**, 135 [1913].

[6]) Das wurde bereits bei einer ersten Bearbeitung des Problems durch Hrn. Dr. Charles Stehelin, Dissertat., Basel 1914, erkannt.

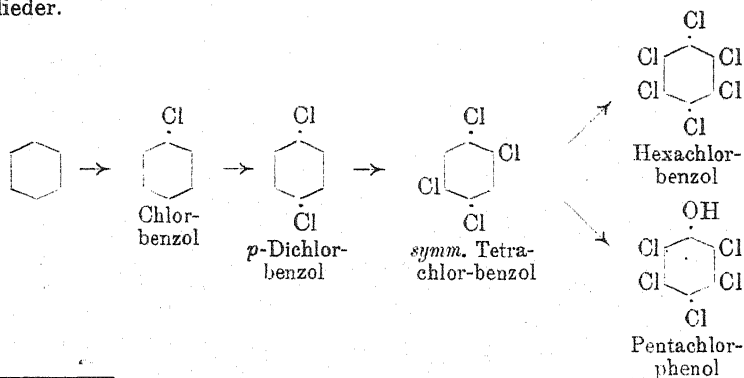
Es ist ja freilich zuzugeben, daß, da keine volle Ausnutzung des elektrolytisch entwickelten Halogens eintritt, die Mitwirkung gelösten Chlors in die anderen Prozesse hineinspielen kann. Die ungenügende Ausnutzung an sich darf indes so wenig stutzig machen wie bei elektrochemischen Oxydationen das Entweichen von freiem Sauerstoff. Genau wie dort ist die Wahl des Anodenmaterials für den Verlauf der Reaktion von großer Bedeutung, und daß auch bei der elektrochemischen Chlorierung das Platin eine Vorzugsstellung besitzt, hängt zweifellos mit seiner Passivität gegen Chlor und mit der dadurch ermöglichten Erhöhung des Anodenpotentials zusammen, die vor kurzem wieder von Fr. Foerster [1]) ins helle Licht gerückt und gründlich untersucht wurde.

Die neuen Versuche [2]) lassen sich gegenüber dem früher Erreichten durch einen wesentlichen Umstand kennzeichnen: mit unserer Anordnung gelingt es leicht, die Chlorierung von Benzol und Toluol bis zu den Endstufen zu treiben, während die Autoren sich bisher mit der Einführung eines Halogenatoms durch elektrochemische Substitution begnügt haben.

Die Verhältnisse werden dadurch verwickelt, daß neben den chlorierten auch sauerstoffhaltige Körper entstehen, da auch in der salzsauren Lösung Oxydation eintritt, die genau wie in schwefelsaurer Lösung [3]) durch Hydroxylierung des Kerns zu phenolartigen Stoffen führt.

1. Elektrochemische Chlorierung des Benzols.

Wir geben zuerst eine Übersicht über sämtliche Produkte der elektrochemischen Chlorierung in ihrem genetischen Zusammenhang, unter Weglassung der nicht isolierten, leicht zu ergänzenden Zwischenglieder.

Benzol → Chlorbenzol → *p*-Dichlorbenzol → *symm.* Tetrachlor-benzol → Hexachlorbenzol bzw. Pentachlorphenol

1) Z. El. Ch. 22, 85 [1916].

2) Lupu Glantzstein, Dissertat., Basel 1916.

3) Fr. Fichter und R. Stocker, B. 47, 2003 [1914].

Bei jedem Versuch entsteht außerdem als unerwünschtes Nebenprodukt Chloranil; es kann der Reaktionsmasse durch Kochen mit Lauge entzogen werden, wobei auch das Pentachlor-phenol in Lösung geht. Der Eisessig ist ein ausgezeichnetes Hilfsmittel zur Erzielung klarer einphasiger Mischungen von Benzol und wäßriger Salzsäure, aber er bringt den Nachteil, daß sich phenolartige Stoffe im Endprodukt teilweise in Form von Essigestern finden und infolgedessen nicht ohne weiteres durch Alkali abzutrennen sind. Das Acetat des Pentachlor-phenols ist, wie bei der zweifachen Orthosubstitution zu erwarten, nur schwer verseifbar [1]) und erfordert darum längere Behandlung mit heißer Lauge.

In der obigen Zusammenstellung muß noch die Einreihung des Pentachlor-phenols näher begründet werden. An sich wäre es ja durchaus denkbar, daß eine Oxydation zu Phenol neben der Chlorierung eintritt, und daß dann infolge der Leichtigkeit, mit der die Substitution der Phenole erfolgt, ohne weiteres Pentachlor-phenol entsteht. Allein aus unseren Versuchen geht hervor, daß das Pentachlor-phenol nur dann reichlich auftritt, wenn mindestens die Chlorierungsstufe Tetrachlor-benzol erreicht ist, oder wenn man von fertigem Tetrachlor-benzol ausgeht; außerdem gelang es uns nie, niedriger chlorierte Phenole zu fassen. Anders liegen die Verhältnisse beim Chloranil: es findet sich unter allen Umständen. Demnach verläuft in der Tat eine Oxydation des Benzols, aber sie geht in salzsaurer Lösung gleich wie in schwefelsaurer Lösung über Phenol hinweg sofort zu Hydrochinon, das seinerseits durch Chlorierung und Oxydation zu Chloranil beständig gemacht wird, während das daneben sich bildende Brenzcatechin einer weitgehenden Zerstörung anheimfällt.

Die verschiedenen Chlorierungsstufen des Benzols lassen sich nach Entfernung von Pentachlor-phenol und Chloranil durch fraktionierte Destillation [2]) und Krystallisation trennen; das Hexachlorbenzol scheidet sich übrigens zum Teil schon im Verlauf der Chlorierung fest ab.

Die Ausbeute bei der elektrochemischen Chlorierung steht nicht in einfacher Beziehung zur Strommenge; auch diese Erfahrung ist uns schon von der elektrochemischen Oxydation geläufig. Die Bestimmung der Ausbeute würde am sichersten durch Messung der

---

[1]) Vergl. z. B. die Angaben von C. Graebe, A. **146**, 21 [1868] über die Schwerverseifbarkeit des Tetrachlorhydrochinon-diacetats.

[2]) Bei dieser Operation stört Pentachlor-phenol, da es sich beim Sieden unter Chlorwasserstoff-Entwicklung zersetzt.

Chlor-Ausnutzung erfolgen: wir haben wegen der apparativen Schwierigkeiten einstweilen davon abgesehen und uns mit einer Näherungsrechnung begnügt. Man fällt nach der Elektrolyse sämtliche Produkte durch Verdünnen mit Wasser und bestimmt das Gesamtgewicht; durch Vergleich mit der aus der Strommenge zu erwartenden Gewichtszunahme läßt sich so die Ausbeute berechnen, wobei allerdings zwei Ungenauigkeiten mit unterlaufen. Denn das Gewicht der sauerstoffhaltigen Körper dürfte eigentlich nicht nach demselben Ansatz berechnet werden, weil 1 Farad nur 8 g Sauerstoff gegenüber 35.46 g Chlor entwickelt. Außerdem setzt man bei der Berechnung voraus, daß die Menge des Benzols sich nicht vermindere, während in Wirklichkeit Gasentwicklung, Temperaturerhöhung und Zerstörung durch Aboxydation des Brenzcatechins Benzolverluste mit sich bringen. Beide Fehler der Berechnung lassen die Ausbeuten niedriger erscheinen, als sie in Wirklichkeit sind.

Da nun, wie stets bei Reaktionen mit organischen Stoffen an der Anode, nicht nur ein Produkt, sondern von Anfang an eine Gruppe von Produkten entsteht, die ihrerseits teilweise leichter, teilweise schwerer angreifbar sind als das Ausgangsmaterial, und da ferner die Konzentration des Ausgangsmaterials im Verlauf des Versuches fortwährend abnimmt, so ist die Stromausnutzung weder der Strommenge, noch der Versuchsdauer einfach proportional, wie die Tabelle I zeigt.

Tabelle I. Einfluß der Strommenge[1]).

Stromdichte 2 Amp./qcm. Temperatur 50°. Konzentration 0.32 Mol C_6H_6/l. Platin-Anode.

Strommenge (Farad)		2	3	6	9	12
Ausbeute	g	20.9	44.3	75.6	88.2	96.7
g/Farad		10.5	14.8	12.6	9.8	8.1
Prozent der theoret. Ausbeute		18.6	34.1	41.6	37.1	34.0
Im Produkt sind enthalten:						
C_6Cl_6	%	8.1	4.3	3.95	4.2	3.5
flüssige chlorierte Kohlenwasserstoffe	»	77.5 (1.36)	76.3 (1.40)	76.7 (1.43)	76.6 (1.45)	74.6 (1.45)
Pentachlor-phenol und Chloranil	»	14.2	19.6	19.3	19.1	21.8

Die auf ungefährer Messung beruhende Angabe der Dichte, welche dem relativen Anteil der flüssigen Chlorierungsprodukte in Klammern beigefügt sind, erlaubt ein Urteil über den Chlorierungsgrad.

Die beste Ausbeute an Chlorierungsprodukt pro Farad erzielten wir demnach mit 3 Farad. Diese Strommenge liefert 3 Chloratome

---

[1]) Alle Zahlen in den Tabellen sind auf 1 Mol = 78 g Benzol umgerechnet, während die Versuche selbst in der Regel mit 7.8 g angestellt wurden.

auf 1 Mol Benzol, was keinem einfachen Substitutionsvorgang entspricht; die tatsächlich verlaufende Reaktion ist aber auch gar kein solcher, wie der hohe relative Anteil an Hexachlor-benzol schon bei 2 Farad beweist. Wir haben meist mit der Strommenge 3 Farad gearbeitet.

Die Ausbeute läßt sich in normaler Weise durch Steigerung der Konzentration des Benzols verbessern, doch darf man dabei nicht so weit gehen, daß ein inhomogener Elektrolyt entsteht.

Tabelle II. Einfluß der Konzentration.

Stromdichte 1 Amp./qcm. Strommenge 3 Farad. Temperatur 50°. Platin-Anode. Rührer.

Konzentration des Benzols	Mol/l	0.20	0.41	0.82	1.23 Emulsion
Ausbeute	g	37.35	57.23	90.43	84.4
Prozent der theoret. Ausbeute		28.8	44.2	69.7	65.1
Im Produkt sind enthalten:					
C_6Cl_6	%	3.9	3.02	2.02	—
flüssige chlorierte Kohlenwasserstoffe	»	76.3 (1.4)	74.8 (1.4)	76.2 (1.4)	78.1 (1.25)
Pentachlor-phenol und Chloranil	»	19.8	22.1	21.8	21.9

Weitaus am wichtigsten ist aber die Stromdichte, die den Grad der Chlorierung vollkommen beherrscht.

Tabelle III. Einfluß der Stromdichte.

Strommenge 3 Farad. Konzentration 0.44 Mol Benzol/l. Temperatur 25°, beim 5. Versuch 50°. Platin-Anode. Rührer.

Stromdichte	Amp./qcm	0.0263	0.263	0.50	1.0	2.66
Ausbeute	g	14.08	38.2	45.02	53.64	50.49
Prozent der theoret. Ausbeute		10.8	29.4	34.7	41.3	38.9
Im Produkt sind enthalten:						
p-Dichlor-benzol	%	17.6	—	—	—	—
C_6Cl_6	»	—	Spur	2.4	2.87	4.3
flüssige chlorierte Kohlenwasserstoffe	»	68.8 (1.20)	76.2 (1.35)	72.2 (1.35)	71.6 (1.35)	68.5 (1.40)
Pentachlor-phenol u. Chloranil	»	13.5	23.8	25.7	25.7	27.1

Nur bei Stromdichten oberhalb 0.26 Amp./qcm entsteht überhaupt Hexachlor-benzol, bei niedrigeren Stromdichten bilden sich die niederen Chlorierungsstufen als Endprodukt; außerdem ist die Stromausnutzung schlecht, das unter niederem Potential entladene Chlor ist reaktionsträge. Die Ausbeute wächst (mit Ausnahme des letzten Versuches, bei dem trotz Rückflußkühler Benzolverluste eingetreten sein dürften) mit zunehmender Stromdichte, und ebenso nimmt der Chlorierungsgrad regelmäßig zu, wie aus der steigenden Dichte des Öles und aus dem steigenden Anteil des Hexachlor-benzols zu sehen ist.

Gegenüber der Stromdichte erscheinen die Faktoren Konzentration und Temperatur von geringerer Bedeutung. Immerhin läßt Tabelle II erkennen, daß bei größerer Verdünnung der Anteil des Hexachlorbenzols zunimmt. Ähnliche Wirkung hat auch höhere Temperatur, die überhaupt die elektrochemische Substitution begünstigt.

Tabelle IV. Einfluß der Temperatur.

Stromdichte 0.5 Amp./qcm. Strommenge 3 Farad. Konzentration 0.44 Mol Benzol/l. Platin-Anode. Rührer. Rückflußkühler.

Temperatur		15⁰	23⁰	46⁰	69⁰
Ausbeute	g	36.13	41.29	52.15	64.87
Prozent der theoret. Ausbeute		27.9	31.8	40.2	50.0
Im Produkt sind enthalten:					
C_6Cl_6	%	0.91	1.9	3.7	3.8
flüssige chlorierte Kohlenwasserstoffe	»	72.5 (1.35)	71.5 (1.35)	72.5 (1.30)	72.1 (1.30)
Pentachlor-phenol und Chloranil	»	26.6	26.6	23.8	24.1

Vielleicht ist die Steigerung der relativen Ausbeute an Hexachlor-benzol auch in diesem Falle teilweise durch Verarmung infolge Benzolverlust bedingt. Durch Häufung der günstigen Einflüsse: hohe Stromdichte, geringe Konzentration an Benzol, hohe Temperatur, bekommt man wenige Minuten nach Beginn des Versuchs schon einen schleierartigen Überzug von Hexachlor-benzol auf der Anode; dann beginnt die Krystallisation an der rauhen Wand der Tonzelle, und nach dem Stehen über Nacht kann man den größten Teil des Hexachlor-benzols durch einfache Filtration in fast reinem Zustand gewinnen. In dieser Form besitzt die elektrochemische Chlorierung geradezu präparativen Wert, da nach keinem anderen Verfahren in so kurzer Zeit Hexachlor-benzol dargestellt werden kann.

Das Licht hat auf den Verlauf der elektrochemischen Chlorierung des Benzols nur geringen Einfluß. Daß das Anoden-Material von großer Bedeutung ist, wurde schon oben erwähnt; aber es muß doch festgestellt werden, daß auch an Graphit- oder Eisenoxydul-Anoden die Reaktion dem Wesen nach gleich verläuft.

Tabelle V. Einfluß des Anoden-Materials.

Stromdichte 2 Amp./qcm. Strommenge 9 Farad. Konzentration 0.32 Mol Benzol/l. Temperatur 50⁰. Rührer. Rückflußkühler.

Material der Anode		Pt	Graphit	Fe_3O_4
Ausbeute	g	88.2	60.5	50.8
Prozent der theoret. Ausbeute		37.1	25.5	21.4
Im Produkt sind enthalten:				
C_6Cl_6	%	4.2	0.5	0.15
flüssige chlorierte Kohlenwasserstoffe	»	76.6 (1.45)	69.3 (1.40)	65.5 (1.40)
Alkalilösliches	»	19.1	30.2	35.5

Sowohl die Gesamtausbeute als der Chlorierungsgrad sinken also, sobald man das Platin durch andere Anoden ersetzt; außerdem macht sich an Graphit und an Eisenoxyduloxyd die Oxydation in viel stärkerem Maße bemerkbar; das in Alkali Lösliche besteht dort sozusagen ausschließlich aus Chloranil. Trotzdem aber erhält man in beiden Fällen kleine Mengen von Hexachlor-benzol, das allerdings nicht mehr auskrystallisiert, sondern durch fraktionierte Destillation isoliert werden muß. Daraus ist der Schluß zu ziehen, daß nicht etwa die Platin-Anode oder ein intermediär entstehendes Platinchlorid als Chlorüberträger die Substitution bewirkt, sondern daß eine wirkiche elektrochemische Reaktion vorliegt.

2. Experimentelles über die Chlorierung des Benzols.

Der Apparat bestand aus einem großen, 1 l fassenden Becherglas mit einer Bleischlange in 4—5-fach normaler Salzsäure als Kathode. Als Anodenraum diente eine geräumige Tonzelle, in welche ein kleines Platinblech eintauchte. Überstieg die Temperatur des Anolyten 30°, so wurde die Tonzelle mit einem 4-fach durchbohrten Kork verschlossen, mit Hilfe dessen außer der Elektrode das Thermometer, die Achse des Rührers und ein Kühler aufgesetzt wurden.

Die Lösung wird hergestellt, indem 7.8 g Benzol mit Eisessig auf 180 ccm verdünnt und allmählich mit 66 ccm konzentrierter wäßriger Salzsäure vermischt werden; es kam also auf 246 ccm 0.1 Mol., oder auf 1 l fast genau 0.4 Mol. Benzol. Man kann den Lösungen namentlich bei höherer Temperatur auch noch einen höheren Benzolgehalt ohne Trübung einverleiben. Die Menge der konzentrierten Salzsäure richtet sich natürlich nach der anzuwendenden Strommenge und wird so bemessen, daß am Schluß der Elektrolyse etwa $^1/_3$ des Chlorgehalts verbraucht ist.

Zur Aufarbeitung wird der Elektrolyt über Nacht der Ruhe überlassen, und dann das ausgeschiedene Hexachlor-benzol abfiltriert. Es ist noch mit Chloranil und Pentachlor-phenol verunreinigt, wird darum zunächst mit konzentrierter Natronlauge ausgekocht und dann aus einer Mischung von Benzol mit wenig Alkohol krystallisiert. Die erhaltenen feinen Nadeln zeigen den Schmp. 227°.

C_6Cl_6. Ber. Cl 74.71. Gef. Cl 74.74.

Das Filtrat vom Hexachlor-benzol wurde mit dem 10-fachen Volumen Wasser vermischt und dadurch gefällt, und das gelbe, schwere Öl nach 24 Stunden abgetrennt. Auf der wäßrigen Schicht schwimmt noch ein Rest unangegriffenen Benzols. Aus dem Öl scheidet sich bald gelbes pulveriges Chloranil aus, das aus Benzol umkrystallisiert wurde.

$C_6O_2Cl_4$. Ber. Cl 57.69. Gef. Cl 57.70.

Das Öl ist nach Entfernung der Hauptmenge des Chloranils immer noch gelb. Es wird nun längere Zeit in der Kälte und dann in der Wärme mit konzentrierter Natronlauge behandelt, bis letztere sich nicht mehr dunkel

färbt. Die vereinigten alkalischen Lösungen geben beim Ansäuern einen weißen, flockigen Niederschlag, der mit Wasserdampf flüchtig ist und sich in Form von Nädelchen im Kühlerrohr ansetzt, aber noch etwas Öl enthält. Erst mehrfache Wiederholung des Auflösens, Fällens und Übertreibens lieferte ein festes, rein weißes Präparat; der Körper ist sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, schwerer in Benzol und in Wasser, fast unlöslich in Ligroin. Aus Benzol kommt er in kleinen Nädelchen vom Schmp. 189° heraus. Er erwies sich als identisch mit dem von V. Merz und W. Weith[1]) beschriebenen Pentachlor-phenol. Der bekannte stechende Geruch der chlorierten Phenole ist nur beim Erwärmen zu bemerken.

C_6HOCl_5. Ber. Cl 66.57. Gef. Cl 66.00.

Das mit Natronlauge behandelte Öl enthält nun neben einem Rest von Pentachlor-phenol (als Acetat?) nur noch gechlorte Benzole und wird der fraktionierten Destillation unterworfen. Die kleinen verarbeiteten Mengen erlaubten keine glatte Trennung der Chlorierungsstufen, doch ist der Nachweis der einzelnen Glieder mit genügender Schärfe zu führen.

Monochlor-benzol bildet den Hauptbestandteil einer zwischen 130° und 175° aufgefangenen Fraktion.

C_6H_5Cl. Ber. Cl 31.51. Gef. Cl 34.2.

p-Dichlor-benzol ist einerseits enthalten in der Fraktion 175—200°.

$C_6H_4Cl_2$. Ber. Cl 48.25. Gef. Cl. 49.04.

Andrerseits wurde es beim ersten Versuch der Tabelle III beim Fällen mit Wasser fest ausgeschieden und zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmp. 52°.

symm. Tetrachlor-benzol krystallisiert allmählich aus der Fraktion 225—250° aus und wurde aus einer Mischung gleicher Teile Benzol und Alkohol in feinen Nadeln vom Schmp. 137° erhalten.

$C_6H_2Cl_4$. Ber. Cl 65.83. Gef. Cl 65.70.

Die Fraktion 250—275° erstarrte zu einem Gemisch von Tetra- und Hexachlor-benzol; aus der Fraktion 275—315° erhält man reines Hexachlor-benzol. Im Destillierkolben bleibt ein Rückstand von unreinem Pentachlor-phenol.

3. Elektrochemische Chlorierung des Toluols.

Infolge der viel größeren Mannigfaltigkeit der Produkte und einer sofort zu schildernden Schwierigkeit bei der Trennung derselben ließ sich die Untersuchung am Toluol einstweilen noch nicht in derselben systematischen Weise durchführen wie beim Benzol; das Schwergewicht wurde darum auf die chemische Seite der Reaktion verlegt. Nachdem bei den ersten, von Dr. Ch. Stehelin ausgeführten Versuchen beobachtet wurde, daß das nicht verbrauchte gelöste Chlor unter dem Einfluß des Tageslichts dem Chlorierungsprozeß eine un-

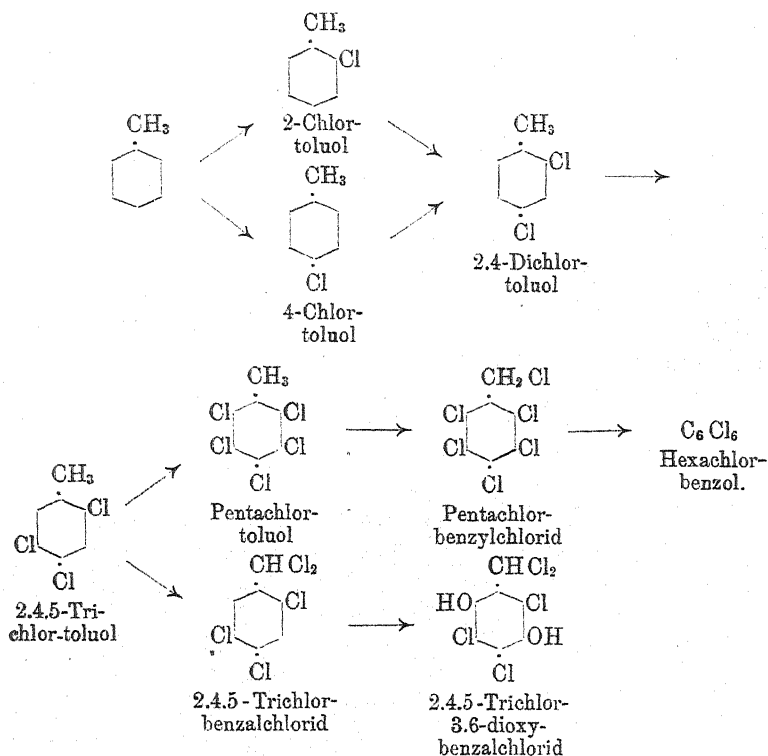
---

[1]) B. 5, 458 [1872]; E. Barral und L. Jambon, Bl. [3], 23, 822 [1900].

erwünschte Richtung gab, haben wir nun *ausschließlich im Dunkeln* gearbeitet. Die erhaltenen Produkte in ihrem genetischen Zusammenhang sind, unter Weglassung der noch nicht isolierten Zwischenglieder, in folgender Tabelle vereinigt.

CH_3 (Toluol) → CH_3, Cl: 2-Chlor-toluol; CH_3, Cl: 4-Chlor-toluol → CH_3, Cl, Cl: 2.4-Dichlor-toluol →

CH_3, Cl, Cl, Cl: 2.4.5-Tri-chlor-toluol → CH_3, Cl, Cl, Cl, Cl, Cl: Pentachlor-toluol → CH_2Cl, Cl, Cl, Cl, Cl, Cl: Pentachlor-benzylchlorid → C_6Cl_6 Hexachlor-benzol.

2.4.5-Tri-chlor-toluol → $CHCl_2$, Cl, Cl, Cl: 2.4.5-Trichlor-benzalchlorid → $CHCl_2$, HO, Cl, Cl, OH, Cl: 2.4.5-Trichlor-3.6-dioxy-benzalchlorid

Man ersieht daraus, daß bei Ausschluß des Lichts die elektrochemische Chlorierung des Toluols bis zur Einführung von drei Chloratomen *nur im Kern* verläuft. Vom 2.4.5-Trichlor-toluol ab verzweigt sich der Weg: einerseits findet weitere *Kernsubstitution* bis zum *Pentachlor-toluol* statt, aus welchem schließlich *Hexachlor-toluol* = Pentachlor-benzylchlorid, und, wie bei übermäßiger chemischer Chlorierung, *Hexachlor-benzol* entsteht. Andrerseits aber geht auch Chlor trotz Lichtausschluß, sobald einmal eine gewisse Sättigung des Kerns erreicht ist, in die *Seitenkette* unter Bildung des *2.4.5-Trichlor benzalchlorids*, das in Form des *2.4.5-Trichlor-benzaldehyds* gefaßt wurde; schließlich greift noch ein Oxydationsprozeß ein, und es bildet sich ein Körper, den wir als ein im Kern dreifach und in der Seitenkette zweifach *gechlortes Toluhydrochinon* auffassen, den wir aber noch

nicht vollkommen rein isolieren konnten. Denn der Körper, der offenbar wie das Pentachlor-phenol zum großen Teil als schwer verseifbares Acetat vorliegt, ist, wie aus der angenommenen Formel sich als wahrscheinlich ergibt, ebenso empfindlich gegen die Einwirkung von Alkalien, wie gegen die Anwendung hoher Temperatur, und stört durch seine, von gewaltiger Salzsäure-Abspaltung begleitete Zersetzung sehr bei der fraktionierten Destillation.

Wieder wie beim Benzol beherrscht die Stromdichte vollkommen den Chlorierungsgrad, und zwar erhält man mit 0.005 Amp./qcm als Endprodukte nur Mono- und Dichlor-toluol; mit 0.01 Amp./qcm gelingt es, als Endprodukt durch Wasserzusatz krystallisiertes 2.4.5-Trichlor-toluol auszufällen, das aber noch vollkommen frei ist von dem Pentachlor-toluhydrochinon. Erst von 0.05 Amp./qcm an aufwärts entsteht diese ungemein störende Beimengung, während gleichzeitig das durch Wasserzusatz ausgefällte Rohprodukt wegen der vielen Gemengteile nicht mehr von selbst erstarrt.

Bei der von uns gewöhnlich angewandten Stromdichte von 1 Amp./qcm sind die höheren Chlorierungsstufen in reichlicher Menge vorhanden, aber nur durch geduldige Aufarbeitung von einander zu trennen.

Die wichtige grundsätzliche Frage: Warum geht das Chlor bei der elektrochemischen Chlorierung des Toluols in den Kern? schien durch die kritische Beleuchtung der früheren elektrolytischen Untersuchungen durch L. Bruner abgetan. Aber sie tritt bei unseren zweifellos elektrochemischen Versuchen von neuem auf und muß diskutiert werden.

Wenn man den unvermeidlichen Angriff der Platin-Anoden, der namentlich bei niederer Stromdichte verhängnisvoll wird, in Betracht zieht, so könnte man zur Vermutung kommen, ein Platinchlorid spiele die Rolle eines Chlorüberträgers. Aber abgesehen davon, daß C. Willgerodt[1]) das Platin als unwirksam erkannte, und daß absichtlicher Zusatz von Chlorüberträgern den Verlauf der elektrochemischen Chlorierung nicht beeinflußt, ist obige Vermutung von der Hand zu weisen auf Grund experimenteller elektrochemischer Tatsachen. Denn wie beim Benzol, so verläuft auch beim Toluol die elektrochemische Chlorierung in derselben Richtung, wenn die Platin-Anode durch eine solche aus Graphit ersetzt wird, obschon natürlich die Ausbeuten an höher chlorierten Produkten dabei zurückgehen.

Nun ist ja zuzugeben, daß die Gegenwart von Eisessig und von wäßriger Salzsäure in Übereinstimmung mit den Beobachtungen

[1]) J. pr. [2] 34, 284 [1886].

Bruners auch in unserem Falle die Kernsubstitution wesentlich begünstigt. Aber das Ausbleiben des Angriffs der Seitenkette durch elektrochemisch entwickeltes Chlor wird durch die von Bruner vorzeitig aufgegebene Hypothese doch am anschaulichsten erklärt, wonach das atomare, durch Entladung von Chlorionen entstandene Chlor in den Kern geht, während das molekulare, als Gas eingeleitete oder gelöste Chlor unter Mitwirkung des Lichts die Seitenkette angreift[1]. Daß nach Einführung von 3 Chloratomen in den Kern auch das elektrolytisch entwickelte Chlor teilweise die Seitenkette substituiert, ist durch eine gewisse Erschwerung der weiteren Kernsubstitution verständlich.

4. Experimentelles über die Chlorierung des Toluols.

Der Apparat war derselbe wie beim Benzol; er wurde zur Abhaltung des Lichts in eine innen schwarz angestrichene, mit übergreifendem Deckel verschließbare Holzkiste hineingestellt. Ein durch die Kiste durchgesaugter Luftstrom verhinderte eine allzu reichliche Ansammlung des unausgenutzten Chlorgases.

Die Lösung besteht aus einer Mischung von 200 ccm Eisessig, 66 ccm konzentrierter Salzsäure und 9.2 g (= $^1/_{10}$ Mol.) Toluol, sie ist bei Zimmertemperatur ganz klar. Durch die Kühlwirkung der Kathoden-Bleischlange wurde die Temperatur bei einer anodischen Stromdichte von 1 Amp./qcm im Anodenraum auf 30—35° gehalten. Der Anolyt wurde kräftig gerührt.

Als günstige Strommenge wurden wie beim Benzol auf Grund vorläufiger Versuche 3 Farad auf 1 Mol. Kohlenwasserstoff angewandt.

Aufarbeitung: Nach beendeter Elektrolyse fand sich am Boden der Tonzelle ein gelbes Öl; der gelöste Anteil wurde durch Verdünnen mit dem zehnfachen Volumen Wasser gefällt. Nur bei niederer Stromdichte (0.01 Amp./qcm) erstarrte die Fällung teilweise, das feste war 2.4.5-Trichlor-toluol. Bei höheren Stromdichten blieb das Rohprodukt flüssig. In vielen vergeblichen Versuchen wurde erkannt, daß die fraktionierte Destillation des ungereinigten oder des mit Alkali behandelten Rohöls mit tiefgreifender Zersetzung verbunden ist. Wir schrieben dies der Gegenwart von substituierten Benzalchloriden zu und kochten darum das Rohöl so lange mit Wasser aus, als sich letzteres noch gelb färbte. In der Tat konnte hierauf mit Bisulfit der 2.4.5-Trichlorbenzaldehyd vom Schmp. 110° isoliert werden; niedriger oder höher chlorierte Aldehyde fehlen. Wir schließen daraus, daß im Rohöl das 2.4.5-Trichlorbenzalchlorid enthalten ist.

Das mit Wasser gekochte Rohöl wurde mit verdünnter und konzentrierter Lauge in der Kälte und in der Wärme behandelt: die Lauge färbt sich dabei dunkelrot und läßt beim Ansäuern weiße Flocken ausfallen, die indes durch

[1] So erklärt sich auch die Schwierigkeit elektrochemischer Substitution in der Fettreihe und die Widerstandsfähigkeit des Eisessigs bei unseren Versuchen.

viel dunkles Öl verunreinigt sind, indem der in Alkali lösliche Körper augenscheinlich durch das Alkali selbst zum Teil zersetzt wird. Die weißen Flocken sind mit Wasserdampf nicht flüchtig, es gehen dabei nur untergeordnete Mengen riechender gechlorter Phenole über. Nach vielem durch die Zersetzlichkeit der Substanz vereitelten Herumprobieren erhielten wir schließlich durch Umkrystallisieren aus verdünnter Essigsäure oder aus verdünntem Alkohol schwach gelbliche Nädelchen vom Schmp. 190°.

$C_7H_3O_2Cl_5$. Ber. C 28.35, H 1.02, Cl 59.83, Mol.-Gew. 296.36.
Gef. » 27,8 » 0.9, » 60.4, » » 270.

Aus der Analyse läßt sich, vorbehältlich einer eingehenderen Untersuchung, der Schluß ziehen, daß ein Pentachlor-toluhydrochinon = 2.4.5-Trichlor-3.6-dioxy-benzalchlorid vorliegt. Ein Tetrachlor-toluhydrochinon = 2.4.5.-Trichlor-3.6-dioxy-benzylchlorid vom Schmp. 228° beschrieb W. Richter [1]), leider ohne Angaben über das Verhalten gegen Alkali oder bei der Destillation.

Nach der Behandlung mit Lauge hätte das Öl nur noch chlorierte Kohlenwasserstoffe enthalten, und seine fraktionierte Destillation sich ohne Schwierigkeit vollziehen sollen. Aber das gechlorte Toluhydrochinon war offenbar als schwer verseifbares Acetat immer noch vorhanden. Die erste Destillation verläuft deshalb trotz Vakuum und trotz Anwendung einer Retorte mit geringer Steighöhe unter reichlicher Salzsäureentwicklung von 200° ab, und es hinterbleibt ein großer, in Alkali nunmehr löslicher, aus mehr oder weniger zersetztem Pentachlor-toluhydrochinon bestehender Rückstand.

Die gechlorten Kohlenwasserstoffe wurden schließlich unter 10—12 mm Druck fraktioniert und trennten sich dabei in folgende Hauptanteile.

Monochlor-toluole, Sdp. 55—60°.
C_7H_7Cl. Ber. Cl 28.01. Gef. Cl 27.8.

Dichlor-toluol, Sdp. 80—90°.
$C_7H_6Cl_2$. Ber. Cl 44.05. Gef. Cl 40.4.

Trichlor-toluol, Sdp. 120—130°.
$C_7H_5Cl_3$. Ber. Cl 54.43. Gef. Cl 53.9.

Aus den Fraktionen vom Sdp. 170—180° und 180—190° schieden sich sofort, reichlicher beim Stehen Nädelchen aus: der flüssig bleibende Anteil erwies sich als Gemisch von Tetrachlor-toluol und Pentachlor-toluol.

$C_7H_4Cl_4$. Ber. Cl 61.69. }
$C_7H_3Cl_5$. » » 67.07. } Gef. Cl 65.0.

Der feste, abfiltrierte Körper aus den gesamten Fraktionen von 130—190° gab beim Umkrystallisieren aus einer Mischung von Benzol und Alkohol lange Nadeln vom Schmp. 221°, die genau wie Hexachlor-benzol aussahen, und deren Schmelzpunkt nach wiederholtem Umkrystallisieren sich auf 223.5° erhöhte; indes bewies die Analyse, daß eine Mischung von Hexachlorbenzol und Pentachlor-toluol vorlag.

[1]) B. 34, 4296 [1909].

$C_7H_3Cl_5$. Ber. C 31.79, H 1.14, Cl 67.07.
C_6Cl_6. » » 25.29, » — » 74.71.
Gef. » 28.2, » 0.7, » 71.0.

Durch Kochen mit einer Lösung von Chromtrioxyd in Eisessig wurden etwa $^2/_5$ der Mischung zerstört, der Schmelzpunkt erhob sich auf 226.6°, und der Chlorgehalt stieg auf 73.3%. Reines Hexachlor-benzol erlitt bei genau gleicher Behandlung nur einen Gewichtsverlust von 8% und änderte seinen Schmelzpunkt nicht. Auffällig ist die Tatsache, die wir auch mit willkürlich hergestellten Mischungen von reinen Präparaten bestätigen konnten, daß die beiden Stoffe fast keine Schmelzpunktsdepression erleiden. Die eigentümliche, schwer trennbare Mischung von Hexachlor-benzol und Pentachlor-toluol erhält man übrigens auch, wenn man eine Suspension von Toluol in konzentrierter wäßriger Salzsäure bei genügend hoher Stromdichte elektrolysiert.

Aus den Mutterlaugen der ersten Krystallisation gelang es schließlich auch, reines Pentachlor-toluol vom Schmp. 218° zu gewinnen.

$C_7H_3Cl_5$. Ber. Cl 67.07. Gef. Cl 67.3.

Endlich war bei der fraktionierten Destillation im Vakuum noch ein gelbgefärbter Anteil zwischen 190 und 205° aufgefangen worden, der allmählich zu einer öldurchtränkten Masse erstarrte; das Öl wurde durch Auswaschen mit kaltem Alkohol entfernt und der feste Rückstand aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Er bildete dann kleine farblose Täfelchen vom Schmp. 103° und erwies sich als Hexachlor-toluol = Pentachlor-benzylchlorid, $C_6Cl_5.CH_2Cl$.

$C_7H_2Cl_6$. Ber. Cl 71.20. Gef. Cl 71.37.

Die Trennung der chlorierten Kohlenwasserstoffe hat also ergeben, daß sämtliche Substitutionsprodukte vom Mono- bis zum Hexa-chlortoluol vorhanden sind, und daß durch allzuweit getriebene Chlorierung auch Hexachlorbenzol entstanden war. Infolge ihrer Schwerlöslichkeit schieden sich Pentachlor-toluol und Hexachlor-benzol schon während der Destillation fest ab und zwar aus *Fraktionen von verhältnismäßig niedrigem Siedepunkt.*

Wir möchten noch betonen, daß beim Arbeiten unter völligem Lichtabschluß keine einzige der Fraktionen die bekannten unangenehmen Reizwirkungen auf die Schleimhäute ausübt, welche das Benzylchlorid und seine Verwandten charakterisieren.

Die niedriger chlorierten Toluole werden in reichlicher Menge erhalten beim Arbeiten mit einer Stromdichte von 0.01 Amp./qcm und einer Strommenge von 6 Farad. Beim Fällen des klaren Elektrolyten mit Wasser schied sich festes 2.4.5-Trichlor-toluol neben Öl ab und ließ sich aus Alkohol in langen dünnen Säulen vom Schmp. 82° krystallisieren.

$C_7H_5Cl_3$. Ber. Cl 54.43. Gef. Cl 54.49.

Das Öl ließ sich bei gewöhnlichem Druck glatt destillieren und in *o*-Chlor-toluol, *p*-Chlor-toluol, 2.4-Dichlor-toluol und 2.4.5-Trichlor-toluol scheiden; die Hauptfraktionen wurden durch Oxydation mit Permanganat in die entsprechenden Säuren übergeführt und dadurch noch

näher charakterisiert. Wir erhielten dabei etwa 2½-mal soviel *p*-Chlor-toluol als *o*-Chlor-toluol, womit die Angaben von Cohen, Dawson Crosland bestätigt sind, während Mühlhofer mehr *o*-Chlor-toluol als *p*-Chlor-toluol fand.

Basel, Anorg. Abteilung der Chemischen Anstalt. Sept. 1916.

---

260. F. Ullmann und Otto von Glenck †: Untersuchungen in der Thioxanthon- und Benzophenon-sulfon-Reihe.

[Mitteilung aus dem Technologischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 28. September 1916.)

Vor einiger Zeit haben F. Ullmann und M. Sone[1]) gelegentlich der Darstellung des 2.3.4-Trioxy-thioxanthons gezeigt, daß durch Einführung von Hydroxylgruppen in das Thioxanthon-Molekül Farbstoffe entstehen, die Beizencharakter besitzen. Es erschien uns nun wünschenswert, Verbindungen herzustellen, welche auxochrome Gruppen in der *ortho*-Stellung zur chromophoren CO-Gruppe enthalten, um diese Produkte mit den ähnlich konstituierten Anthrachinon- bezw. Benzophenonsulfon-Derivaten zu vergleichen.

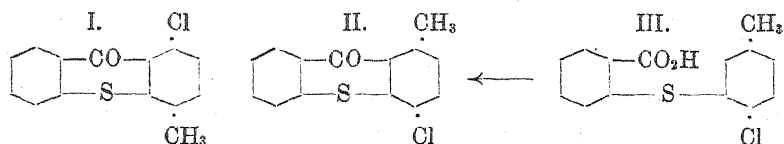
Als geeignetes Ausgangsmaterial zum Aufbau derartiger Verbindungen waren voraussichtlich 1-Chlor-thioxanthone am besten geeignet. Für die Gewinnung dieser 1-Chlor-thioxanthone kamen die von C. Graebe und O. Schultheß[2]), Irma Goldberg[3]), F. Ullmann und Lehner[4]), sowie von F. Mayer[5]) angegebenen Thioxanthon- bezw. Benzophenonsulfon-Verfahren wegen der schwierigen Beschaffung des Ausgangsmateriales nicht in Frage. Sehr brauchbar dagegen schien die von G. E. Davis und S. Smiles[6]) angegebene schöne Methode. Diese beruht auf der Beobachtung, daß Thio-salicylsäure mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, Halogenderivaten, Phenolen usw. in außerordentlich glatter Weise unter Verwendung von konzentrierter Schwefelsäure zu den entsprechenden Thioxanthonen kondensiert werden kann.

Wurden bei dieser Reaktion *p*-Chlor-toluol und Thio-salicylsäure als Komponenten gewählt, so war die Entstehung von Chlor-methyl-thioxanthon zu erwarten. Die Theorie sah jedoch die Bildung von zwei isomeren Verbindungen voraus, nämlich 1-Chlor-

---

[1]) B. 44, 2146 [1911]. [2]) A. 263, 1 [1891]. [3]) B. 37, 4526 [1904].
[4]) B. 38, 729 [1905]. [5]) B. 43, 584 [1910]. [6]) Soc. 97, 1290.

4-methyl-thioxanthon (I.) und 4-Chlor-1-methyl-thioxanthon (II.), von denen nur die 1.4-Verbindung für unsere Versuche brauch-

I. (Cl, —CO—, —S—, CH_3) II. (CH_3, —CO—, —S—, Cl) ⟵ III. (—CO_2H, CH_3, —S—, Cl)

bar war, da sie das Halogen in *ortho*-Stellung zur CO-Gruppe besaß. Die Umsetzung von Thio-salicylsäure mit *p*-Chlor-toluol verlief, nachdem die richtigen Versuchsbedingungen aufgefunden waren, sehr gut, und das Reaktionsprodukt krystallisierte aus den verschiedensten Lösungsmitteln in schönen, großen, allem Anschein nach einheitlichen Nadeln, die trotz sorgfältig durchgeführter fraktionierter Krystallisation, sich nicht in verschiedene Anteile trennen ließen.

Als aber mit diesem Chlor-methyl-thioxanthon Kondensationsreaktionen ausgeführt wurden, insbesondere mit Anthranilsäure und Thio-salicylsäure (vergl. Formel IV und VI), da zeigte sich, daß das scharf schmelzende Rohprodukt sich nur zu ca. 60 % umgesetzt und in wäßrigen Alkalien leicht lösliche Carbonsäuren geliefert hatte, während der in Alkali unlösliche Rückstand weder mit Thio-salicylsäure, noch mit Anthranilsäure weiter in Reaktion zu bringen war.

Das rohe Chlor-methyl-thioxanthon bestand also aus einem Gemisch, das zum größeren Teil (60 %) aus 1-Chlor-4-methyl-thioxanthon (I.), zum kleineren (40 %) aus dem isomeren 1-Methyl-4-chlor-thioxanthon (II.) sich zusammensetzte.

Nachdem die vorliegende Arbeit so gut wie abgeschlossen war, wurde die Beobachtung gemacht, daß bei der fraktionierten Destillation des Rohproduktes im Vakuum bei ca. 4 mm, das 1-Chlorderivat sich im Rückstand anreicherte. Dieser Rückstand ließ sich mit einer Ausbeute von 76 % der Theorie mit Thio-salicylsäure umsetzen.

Schließlich wurde, um alle Zweifel zu beseitigen, das 1-Methyl-4-chlor-thioxanthon noch mühsam synthetisch aufgebaut[1]). Es hat sich gezeigt, daß durch Kochen von Thio-salicylsäure, Jodbenzol und Pottasche in amylalkoholischer Lösung bei Gegenwart von Kupfersalzen als Katalysator quantitativ Phenyl-thiosalicylsäure[2]) entsteht. Wie weitere Versuche ergaben, reagiert Chlor-

[1]) Nach Versuchen von Hrn. Dr. Bernhard.

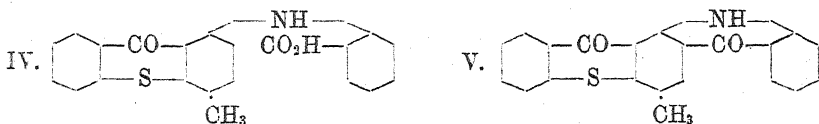
[2]) F. Mayer (B. 42, 3064 [1909]) hat *m*-Jod-nitrobenzol mit Thio-salicylsäureester, Kupfer und Natriummethylat-Lösung durch Erhitzen unter Druck kondensiert und den entstehenden Methylester der Nitro-diphenyl-sulfid-carbonsäure mit Alkali verseift. Für die Gewinnung von Diphenyl-sulfid-*o*-carbonsäuren dürfte wohl obiges Verfahren das zweckmäßigere sein.

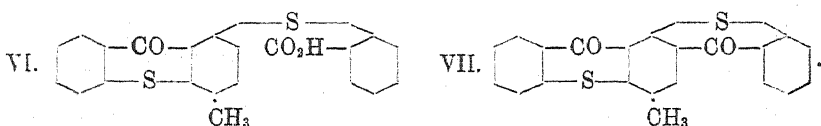
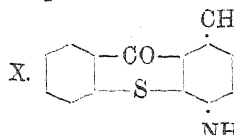
benzol nicht unter diesen Bedingungen, und es gelang, aus dem 4-Chlor-3-jod-toluol-(1) die 2-Chlor-5-methyl-diphenylsulfid-2'-carbonsäure (III.) herzustellen, die mit Schwefelsäure 1-Methyl-4-chlor-thioxanthon (II.) ergab.

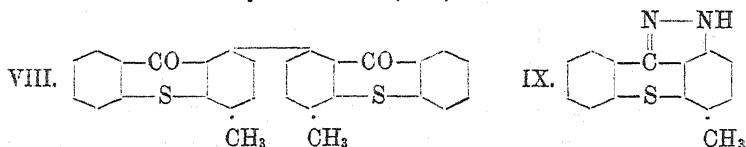
Für die nachfolgend beschriebenen Kondensationen und Umsetzungen diente stets das ungereinigte, aus den beiden Chlor-methyl-thioxanthonen bestehende Rohprodukt.

Es wurde mit diesem Rohprodukt zuerst die Einwirkung auf Anilin und Toluidin untersucht, wobei die orangegelb gefärbten Arylidoderivate erhalten wurden. Die Darstellung des gelb gefärbten 1-Amino-4-methyl-thioxanthons erfolgte wie in der Anthrachinon-Reihe[1]) über das Toluolsulfamino-Derivat. Der Ersatz der CO-Gruppe im Anthrachinon durch die S-Gruppe im Thioxanthon hat also eine starke Verschiebung der Farbe der Aminoderivate nach Gelb zur Folge.

Recht gut gelingt die Umsetzung des Chlor-methyl-thioxanthons mit Anthranilsäure, wobei die 4-Methyl-thioxanthonyl-1-anthranilsäure (IV.) erhalten wurde, welche durch Abspaltung von Wasser in das gelbe Acridon (V.) übergeht.

IV. [Formel: —CO—, —S—, NH, CO_2H, CH_3] V. [Formel: —CO—, —S—, NH, —CO—, CH_3]

Analog entstand unter Verwendung von Thio-salicylsäure die 4-Methyl-thioxanthonyl-1-thiosalicylsäure (VI.), die das schön gelbe Methyl-di-thioxanthon liefert (VII.).

VI. [Formel: —CO—, —S—, S, CO_2H, CH_3] VII. [Formel: —CO—, —S—, S, —CO—, CH_3].

Durch Verschmelzen der α-Chlorverbindung mit Kupfer entsteht ein Di-thioxanthonyl-Derivat (VIII).

VIII. [Formel: —CO—, —S—, CH_3, CH_3, —CO—, —S—] IX. [Formel: N—NH, C, —S—, CH_3]

Wenn durch alle diese Reaktionen wohl schon der Beweis erbracht wurde, daß in dem reaktionsfähigen Chlor-methyl-thioxanthon

[1]) F. Ullmann und O. Fodor, A. 380, 317 [1911].

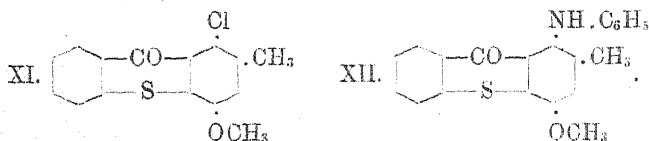
das Chloratom in α-Stellung zur CO-Gruppe steht, so konnte durch Einwirkung von Hydrazin-Hydrat auf das rohe Chlor-methyl-thioxanthon der exakte Konstitutionsbeweis geliefert werden. Es bildet sich nämlich hierbei das innere Anhydrid des Hydrazin-Derivates (IX.), dessen Entstehen nur möglich ist mit Chlor in *ortho*-Stellung zu Kohlenoxyd, während unter den gleichen Bedingungen das isomere 1-Methyl-4-chlor-thioxanthon absolut nicht in Reaktion zu bringen ist.

X. CH_3 —CO— S NH_2

Das dem 1-Methyl-4-chlor-thioxanthon entsprechende 1-Methyl-4-amino-thioxanthon (X.) wurde erhalten durch Kondensation von *p*-Toluolsulfo-*p*-toluid mit Thio-salicylsäure bei Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure, wobei gleichzeitig das zuerst gebildete Toluolsulfamino-methyl-thioxanthon verseift wird.

In einem weiteren Teil der Arbeit wurden Produkte hergestellt, die eine Hydroxyl- resp. Methoxy-Gruppe in *p*-Stellung zum Amin-Stickstoff enthalten. Das Ausgangsmaterial hierfür bildete das 6-Chlor-1-methyl-3-methoxy-benzol, das mit Thio-salicylsäure ein Chlor-methyl-methoxy-thioxanthon lieferte. Infolge der stark orientierenden Wirkung der Methoxy- und der Methyl-Gruppe war hierbei die Bildung nur eines substituierten Thioxanthons zu erwarten.

In der Tat entstand ein Chlor-methyl-methoxy-thioxanthon, das sich mit Anilin z. B. in einer Reinausbeute von 85 % d. Th. umsetzt, also offenbar ausschließlich aus 1-Chlor-2-methyl-4-methoxy-thioxanthon (XI.) bestand.

XI. Cl —CO— $.CH_3$ S OCH_3 XII. $NH.C_6H_5$ —CO— $.CH_3$ S OCH_3.

Das 1-Anilino-2-methyl-4-methoxy-thioxanthon (XII.) ist bedeutend röter gefärbt als das entsprechende Derivat des Methyl-thioxanthons. Es färbt Wolle als Sulfosäure in orangefarbenen Tönen an.

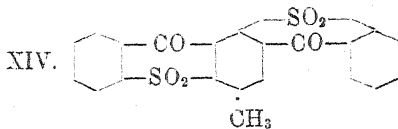
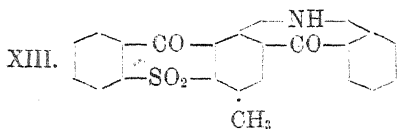
Im dritten Teil der Arbeit endlich wurden aus den Thioxanthon-Derivaten die entsprechenden Benzophenonsulfone gewonnen. Die Muttersubstanz, das Benzophenonsulfon selbst war von C. Graebe und O. Schulthess durch Oxydation des Thioxanthons mit Chromsäure in Eisessig-Lösung erhalten worden. Da sich ferner in dieser Arbeit[1]) die Angabe findet, daß durch Reduktion des Benzophenon-

[1]) A. **263**, 1 [1891].

sulfons mit Zink und Natronlauge, auch mit alkoholischer Natronlauge, blaue Färbungen entstehen, so war eventuell die Möglichkeit vorhanden, daß unter Zuhilfenahme von Benzophenonsulfon Küpenfarbstoffe sich darstellen ließen.

Wir haben uns infolgedessen mit der Herstellung der Sulfonderivate der Thioxanthone etwas eingehender befaßt und gefunden, daß man an Stelle der Chromsäure zweckmäßiger Wasserstoffsuperoxyd als Oxydationsmittel benutzt, und daß man ferner auch die Oxydation in konzentrierter schwefelsaurer Lösung unter Verwendung von Kaliumpersulfat ausführen kann.

Aus dem rohen 1-Chlor-4-methyl-benzophenonsulfon wurde über das 1-Anthranilsäure-Derivat das entsprechende Acridon (XIII.) hergestellt, das schön rot gefärbt ist und Baumwolle nach der Küpenmethode nur in schwach gelben Tönen anfärbt.

XIII. [Strukturformel: NH, CO, CO, SO_2, CH_3] XIV. [Strukturformel: SO_2, CO, CO, SO_2, CH_3]

Das aus Chlor-methyl-thioxanthon entstehende Methyl-di-thioxanthon lieferte bei der Oxydation das entsprechende fast farblose 4-Methyl-di-benzophenonsulfon (XIV.), das sich zwar mit Hydrosulfit und Natronlauge leicht verküpen läßt, aber nicht färbt.

Experimenteller Teil.

I. Kondensation von Thio-salicylsäure mit *p*-Chlor-toluol.

1-Chlor-4-methyl-thioxanthon (Formel I).

Der Körper wurde, wie bereits in der Einleitung erwähnt, durch Kondensation von Thio-salicylsäure mit *p*-Chlor-toluol bei Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure erhalten, jedoch nicht frei von seinem Isomeren.

50 g Thio-salicylsäure wurden in ein, in einem Literkolben befindliches Gemisch von 250 ccm konzentrierter Schwefelsäure (spez. Gew. 1.84) und 250 ccm Monohydrat eingetragen, 70 ccm *p*-Chlor-toluol zugegeben und auf der Maschine geschüttelt. Der Kolben wurde mit einem paraffinierten Korken verschlossen, durch den ein zur Capillare ausgezogenes Steigrohr führte. Der in den Kolben ragende Teil des letzteren wurde zu einer unten offenen, den Kolbenhals eben berührenden Kugel ausgeblasen, wodurch bei dem heftigen Schütteln ein Spritzen der Schwefelsäure an den Kork fast verhindert wurde. Die Mischung erwärmte sich anfangs gelinde, und es entwichen Ströme von schwefliger Säure. Nach 14-stündigem Schütteln

bei Zimmertemperatur wurde die tiefrotbraune Lösung allmählich unter häufigem Umschütteln auf 60° erwärmt (4 Stdn.), wobei schweflige Säure entwich. Nach dem Erkalten wurde die Lösung in ca. 2 l Wasser gegossen, wobei das Reaktionsprodukt sich als hellbraune, zusammenbackende Masse ausschied. Das nicht in Reaktion getretene *p*-Chlortoluol wurde durch Wasserdampf abgetrieben und zurückgewonnen, der Rückstand über Leinwandfilter scharf abgesaugt und durch dreimaliges Auskochen mit ammoniakhaltigem Wasser von den sauren Anteilen befreit. Es hinterblieben 66 g Chlor-methyl-thioxanthon vom Schmp. 146—147°, was einer Ausbeute von 78 % d. Th. entspricht. Das so erhaltene blaßgelbe Produkt wurde für die Analyse aus Alkohol und aus Eisessig wiederholt krystallisiert, und alle Fraktionen zeigten den gleichen Schmp. 148—148.5° (korr.).

0.2601 g Sbst.: 0.6129 g CO_2, 0.0809 g H_2O. — 0.3259 g Sbst.: 0.1803 g AgCl. — 0.1162 g Sbst.: 0.1083 g $BaSO_4$.

$C_{14}H_9OClS$ (260.6). Ber. C 64.47, H 3.48, Cl 13.61, S 12.31.
Gef. » 64.27, » 3.48, » 13.68, » 12.80.

Das Rohprodukt enthält ebenso wie das durch Krystallisation gereinigte Produkt im Durchschnitt ca. 60 % 1-Chlor-4-methyl-thioxanthon und ca. 40 % 4-Chlor-1-methyl-thioxanthon, wie durch Behandeln mit Thio-salicylsäure (vergl. S. 2501) festgestellt werden konnte.

Alle Versuche, durch Krystallisation des rohen Chlor-methyl-thioxanthons eine Trennung der beiden Isomeren zu erreichen, waren ergebnislos. So wurden z. B. aus Pyridin 5 g Rohprodukt fraktioniert krystallisiert und die verschiedenen Fraktionen mit Thio-salicylsäure erschöpfend kondensiert. Es hinterblieben durchweg ca. 40 % unverändertes 4-Chlor-1-methyl-thioxanthon.

Etwas bessere Resultate wurden durch fraktionierte Destillation im Vakuum erzielt. 10 g rohes Chlor-methyl-thioxanthon wurden bei 5 mm Druck und einer Badtemperatur von 242° destilliert, wobei die Innentemperatur von 228° auf 232° stieg. Die so erhaltenen 8.7 g Destillat wurden abermals der Destillation bei vermindertem Druck unterworfen. Bei einer Außentemperatur von 240° und 4 mm Druck wurde diesmal die Fraktion von 221—223° genommen. Sie wog 4.9 g, gab beim einmaligen Umkrystallisieren aus Eisessig lange, farblose Nadeln vom Schmp. 148—148.5°, während 3.8 g zurückblieben.

2.6 g des bei 148° schmelzenden Destillates wurden nun 20 Stunden mit Thio-salicylsäure kondensiert, wobei sich 53.8 % umsetzten. Es hinterblieben 46.2 % 4-Chlor-1-methyl-thioxanthon, die nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 142° schmolzen.

Als 3 g des Kolbenrückstandes der obengenannten Vakuum-Destillation 20 Stunden mit Thio-salicylsäure erhitzt wurden, setzten sich 2.3 g, also 76 % um, während vom Rohprodukt sich nur 60 % umsetzten. Es hatte also eine Anreicherung des 1-Chlor-4-methyl-thioxanthons im Destillationsrückstande statt-

gefunden. Durch vielfache Krystallisation des hier verwandten Produktes aus Amylalkohol und Aceton wurden schließlich farblose Nadeln vom Schmp. 150—150.5° (korr.) erhalten. Sie zeigen dieselbe Brechung und Doppelbrechung (rechtwinklige Auslöschung), wie das isomere 1-Methyl-4-chlor-thioxanthon vom Schmp. 142.5—143° (korr.). Der Mischschmelzpunkt der beiden Isomeren liegt bei 148—148.5°.

Das 1-Chlor-4-methyl-thioxanthon ist schwer löslich in Äther und Ligroin, leichter in siedendem Alkohol, sehr leicht in heißem Eisessig, Benzol, Amylalkohol und Pyridin. Die Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure ist orangegelb mit grüner Fluorescenz.

Die sämtlichen Kondensationsreaktionen wurden mit dem rohen Gemisch durchgeführt.

1-Methyl-4-chlor-thioxanthon (Formel III).

Das bei erschöpfender Kondensation von rohem Chlor-methyl-thioxanthon mit Thio-salicylsäure erhaltene, in Ammoniak unlösliche Nebenprodukt vom Schmp. 142° ist sehr rein; es wurde aus Alkohol, Eisessig, Amylalkohol, Pyridin und Aceton umkrystallisiert und aus allen Lösungsmitteln in Nadeln vom Schmp. 142.5—143° (korr.) erhalten.

Das umkrystallisierte Produkt wurde mit Anilin in der unten beschriebenen Weise in Reaktion gebracht. Aus der erkalteten Flüssigkeit schied es sich in farblosen Nadeln vom Schmp. 142° wieder aus. Es wurde mit Hydrazinhydrat im Einschlußrohr bei 180° fünf Stunden lang erhitzt. Das Produkt änderte nicht einmal seinen Schmelzpunkt.

0.1241 g Sbst.: 0.2921 g CO_2, 0.0385 g H_2O. — I. 0.1774 g Sbst.: 0.0986 g AgCl. — II. 0.1700 g Sbst.: 0.0926 g AgCl.

$C_{14}H_9OClS$ (260.6). Ber. C 64.47, H 3.48, Cl 13.61.
Gef. » 64.19, » 3.47, » I. 13.69, II. 13.47.

Löslichkeit und optische Eigenschaften sind identisch mit denen des 1-Chlor-4-methyl-thioxanthons.

Synthetische Herstellung aus 4-Chlor-3-jod-toluol-(1) und Thio-salicylsäure[1]).

Als Ausgangsmaterial für das Chlor-jod-toluol diente das von L. Gattermann und A. Kaiser[2]) zuerst hergestellte 4-Chlor-3-amino-toluol-(1), das zweckmäßig aus dem entsprechenden Nitroderivat, wie folgt, hergestellt wird.

---

[1]) Nach Versuchen von Hrn. Dr. Bernhard.

[2]) B. 18, 2601 [1885].

In einem Kolben wurden 28 g gemahlene Eisenspäne mit 8.5 ccm Eisessig und 56 ccm Wasser übergossen, kurze Zeit auf dem Wasserbade bis zur fast völligen Beendigung der Wasserstoffentwicklung erwärmt, 15 ccm Alkohol hinzugefügt, 22 g 4-Chlor-3-nitrotoluol-(1) portionsweise eingetragen und unter Rückfluß und häufigem Schütteln ca. 5 Stdn. weiter erhitzt. Nach Ablauf dieser Zeit war der Geruch des Nitrokörpers völlig verschwunden und die im Kühler sich kondensierenden Öltröpfchen nicht mehr gelb, sondern farblos. Das gebildete 4-Chlor-3-toluidin wurde nach Zusatz von etwas Alkali mit Dampf abgeblasen. Die Ausbeute betrug 16.7 g, das sind 92 % der Theorie. Schmp. 29°.

Für die Gewinnung des 4-Chlor-3-jod-toluols-(1) wurden 19 g 4-Chlor-3-toluidin in einem Gemisch von 100 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 10 ccm Wasser gelöst, mit einer Lösung von 9.3 g Natriumnitrit in 50 ccm Schwefelsäure bei 0° diazotiert, der Brei langsam auf Eis gegossen und die klare Diazoniumlösung in eine warme Lösung von 30 g Natriumjodid in 35 ccm Wasser eingegossen. Das ausgeschiedene Öl wurde mit Dampf abgeblasen und dann mit verdünnter Natronlauge gewaschen (17.6 g). Es ist flüssig und siedet bei 249°.

Zur Herstellung der 2-Chlor-5-methyl-diphenylsulfid-2'-carbonsäure (Formel III) wurden 8.05 g 4-Chlor-3-jod-toluol, 4.9 g Thio-salicylsäure, 4.5 g Kaliumcarbonat, 0.2 g Kupferacetat mit 17 ccm Amylalkohol während 16 Stdn. rückfließend im Ölbade auf 155—160° (Badtemperatur) erhitzt; die flüchtigen Bestandteile wurden hierauf nach Zusatz von etwas Alkali mit Dampf abgeblasen und zu der filtrierten alkalischen Lösung Salzsäure hinzugefügt, wobei sich die Chlor-methyl-diphenylsulfid-carbonsäure als harzige, alsbald krystallinisch erstarrende Masse abschied (9.0 g, das sind 96 % der Theorie). Das Rohprodukt schmilzt bei 188°, krystallisiert aus Eisessig in perlmutterglänzenden farblosen Nadeln, die bei 193° (korr.) schmelzen. Sie sind unlöslich in Wasser und sind bei gewöhnlicher Temperatur schwer in Alkohol und Eisessig löslich.

0.1527 g Sbst.: 0.0777 g AgCl.

$C_{14}H_{11}SO_2Cl$ (278.6). Ber. Cl 12.75. Gef. Cl 12.59.

Übergießt man 2 g vorstehender, fein gepulverter Carbonsäure mit 15 ccm Schwefelsäure-monohydrat, so erwärmt sich die braungelbe Lösung schwach und fluoresciert grün. Nach 15 Minuten wurde das gebildete 1-Methyl-4-chlor-thioxanthon (Formel II) durch Eingießen in Eiswasser ausgefällt und nach dem Filtrieren mit verdünntem Ammoniak behandelt. Es hinterblieben 1.8 g Methyl-chlor-thioxanthon vom Schmp. 142°. Aus Eisessig-Alkohol krystallisiert es

in langen, seidenglänzenden, verfilzten, aus Benzol-Ligroin in schwach gelblichen, sternförmig angeordneten Nadeln. Sie schmelzen bei 142.5—143° und sind völlig identisch mit dem aus dem rohen Chlor methyl-thioxanthon isolierten Produkt. (Mischschmp. 142.5—143°).

0.1525 g Sbst.: 0.0840 g AgCl.

$C_{14}H_9SOCl$ (260.6). Ber. Cl 13.61. Gef. Cl 13.63.

Beim Behandeln mit Thio-salicylsäure nach der auf S. 2501 angegebenen Methode trat nach 12-stündigem Erhitzen keinerlei Kondensation ein. Aus 1.500 g 4-Chlor-1-methyl-thioxanthon wurden 1.465 g unverändert zurückgewonnen.

Anhydrid des 4-Methyl-thioxanthonyl-1-hydrazins (Formel IX).

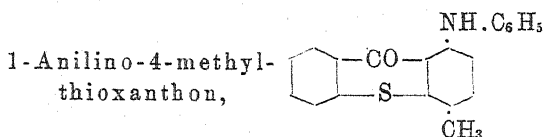
3 g rohes Chlor-methyl-thioxanthon, 3 ccm Hydrazinhydrat, 15 ccm Alkohol wurden 5 Stdn. bei Gegenwart von einer Spur Kupferchlorür im Einschlußrohr auf 180° erhitzt. Nach dem Erkalten war im Rohr geringer Druck vorhanden. Das Reaktionsprodukt wurde mit Alkohol behandelt, wobei 1.4 g vom Schmp. 225—235° (51 % der Theorie) zurückblieben. Bei der Wiederholung obigen Versuches konnte auffallenderweise nicht sofort das Hydrazid-anhydrid in der gleichen Reinheit erhalten werden, und man war gezwungen, das Rohprodukt über das salzsaure Salz zu reinigen. Das letztere wurde durch Einleiten von trockner Salzsäure in eine kalte benzolische Lösung des Rohprodukts hergestellt. Die mit Ammoniak in Freiheit gesetzte Base war nach einmaligem Umkrystallisieren aus Dichlorbenzol rein.

0.1332 g Sbst.: 0.3448 g CO_2, 0.0474 g H_2O. — 0.1148 g Sbst.: 11.4 ccm N (21°, 769 mm).

$C_{14}H_{10}N_2S$ (238.2). Ber. C 70.53, H 4.23, N 11.75.
Gef. » 70.60, » 3.98, » 11.67.

Der Körper löst sich schwer in siedendem Alkohol, Aceton und Benzol, sehr schwer in Äther und Ligroin. Aus Dichlorbenzol krystallisiert er in farblosen Prismen, aus Alkohol in spießförmigen Nadeln vom Schmp. 251° (korr.). Beim Versetzen der farblosen, alkoholischen Lösung mit Salzsäure wird dieselbe gelb und zeigt stark grüne Fluorescenz. Aus der Lösung krystallisiert das gelbe, salzsaure Salz in sternförmig angeordneten Nadeln aus. In Essigsäure löst sich das Hydrazid-anhydrid mit schwachgelber Farbe und schwach grüner Fluorescenz, auf Zusatz von Ferrichloridlösung fällt ein dunkelviolett gefärbtes Produkt aus, das sich in Nitrobenzol mit grüner, unbeständiger Farbe löst. Kalte konzentrierte Schwefelsäure löst das Hydra-

zinderivat gelb mit grüner Fluorescenz. Beim Erwärmen geht die Farbe in Olivgrün über.

1-Anilino-4-methyl-thioxanthon, [Formel: Thioxanthon-Gerüst mit —CO— und —S—, NH.C_6H_5 und CH_3]

Die Umsetzung des rohen Chlor-methyl-thioxanthons mit Anilin erfolgte unter Zuhilfenahme von Kupfer als Katalysator und Zusatz von Kaliumacetat als Salzsäure-bindendes Mittel. Da nur das im Rohprodukt enthaltene 1-Chlor-4-methyl-thioxanthon sich umsetzte, so mußte das Reaktionsprodukt zur völligen Reinigung wiederholt umgelöst werden, wodurch die Ausbeute stark herabgedrückt wurde. Als günstigste Bedingungen für den Reaktionsverlauf wurden die folgenden gefunden:

2 g Chlor-methyl-thioxanthon wurden in 10 g frisch destilliertem Anilin gelöst, eine Spur Kupferacetat und 0.8 g wasserfreies Kaliumacetat zugegeben und zum Sieden erhitzt. Die Reaktion trat rasch ein, was an der Rötung der Flüssigkeit zu erkennen war. Nach 1¼ Stdn. wurde die dunkelrotbraune Lösung mit 5 ccm Alkohol in der Hitze versetzt. Beim Erkalten krystallisierten 0.8 g stark glänzende, braune Nädelchen aus, die chlorfrei waren und bei 122—124° schmolzen. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol und Ligroin wurden hellorange gefärbte Nadeln vom Schmp. 127° (korr.) erhalten, die zur Analyse verwandt wurden. Die Ausbeute an reinem Produkt betrug 32 % der Theorie.

0.1630 g Sbst.: 0.4520 g CO_2, 0.0743 g H_2O. — 0.1567 g Sbst.: 6.06 ccm N (21°, 764 mm).

$C_{20}H_{15}ONS$ (317.2). Ber. C 75.66, H 4.77, N 4.42.
Gef. » 75.63, » 5.10, » 4.51.

Das 1-Anilino-4-methyl-thioxanthon ist in warmem Äther und Aceton sehr leicht, in Alkohol etwas schwerer und in Ligroin ziemlich schwer mit orangegelber Farbe löslich. Die chromgelbe Lösung in konzentrierter Schwefelsäure zeigt schwachgrüne Fluorescenz. Beim Erhitzen wird dieselbe dunkelrot, und es tritt Sulfierung ein (besser gelingt dies mit rauchender Schwefelsäure von ca. 7 % SO_3-Gehalt). Die hellgelbe, wäßrige Lösung der Sulfosäure färbt Wolle in schwach gelben Tönen an.

1-*p*-Toluidino-4-methyl-thioxanthon.

Wie es sich zeigte, lieferte *p*-Toluidin bei der Kondensation mit Chlor-methyl-thioxanthon sofort ein reineres Produkt.

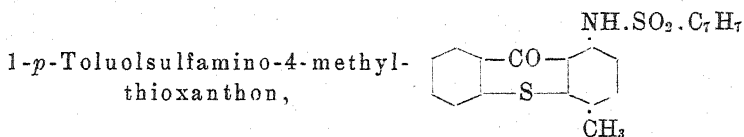
2 g Chlor-methyl-thioxanthon wurden mit 10 g *p*-Toluidin unter Zugabe von 0.9 g Kaliumacetat und einer Spur Kupferacetat bei der Siedetemperatur

des Toluidins in Reaktion gebracht. Nach 2 Stunden wurden zur dunkelroten Schmelze 7 ccm Alkohol heiß zugegeben. Beim Erkalten krystallisierten aus der Rohlauge Nadeln vom Schmp. 126—128° aus (0.8 g), die beim einmaligen Umlösen aus Ligroin (40 ccm) rein, vom Schmp. 132° (korr.), erhalten wurden.

0.1436 g Sbst.: 5.4 ccm N (19°, 760 mm).

$C_{21}H_{17}ONS$ (331.2). Ber. N 4.23. Gef. N 4.40.

Das 1-*p*-Toluidino-4-methyl-thioxanthon bildet rotorange gefärbte Nadeln, die ähnliche Eigenschaften wie das Anilinoderivat besitzen.

1-*p*-Toluolsulfamino-4-methyl-thioxanthon, (Formel: Thioxanthon-Gerüst mit $NH.SO_2.C_7H_7$ und CH_3)

Vorstehende Verbindung entsteht durch Einwirkung von *p*-Toluolsulfamid auf Chlor-methyl-thioxanthon. Da das Kondensationsprodukt relativ schwer löslich ist, so ließ es sich gut vom unverbrauchten Ausgangsmaterial (Isomeren) trennen. Für die Kondensationen erwies sich Nitrobenzol als bestes Lösungsmittel und Kaliumacetat brauchbarer als Soda zur Bindung der auftretenden Säure. Nach 2 Stunden betrug die Ausbeute an Kondensationsprodukt 34 % der Theorie und stieg bei 9-stündiger Reaktionsdauer auf 48 %.

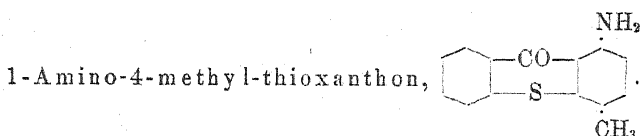
5 g rohes Chlor-methyl-thioxanthon, 5 g *p*-Toluolsulfamid, 2.4 g Kaliumacetat und eine Spur Naturkupfer C wurden mit 36 ccm Nitrobenzol zum Sieden erhitzt, wobei sich die Flüssigkeit dunkelrotbraun färbte. Die entstehende Essigsäure entwich durch das aufgesetzte kurze Kühlrohr. Nach 9 Stunden war keine Essigsäure mehr wahrzunehmen. Es wurde nun das Nitrobenzol mit Dampf abgetrieben und der Rückstand (6 g) zur Entfernung des isomeren Chlor-methyl-thioxanthons mit Alkohol ausgekocht. Es hinterblieben 3.2 g eines hellbraunen Produkts vom Schmp. 140—147°, das aus 130 ccm Eisessig umkrystallisiert wurde. Es wurden 2.4 g hellgelbe Prismen vom Schmp. 186° erhalten, die völlig rein waren.

0.1563 g Sbst.: 4.7 ccm N (20°, 766 mm).

$C_{21}H_{17}O_3NS_2$ (395.3). Ber. N 3.54. Gef. N 3.58.

Dieselbe Ausbeute ergab ein unter den gleichen Bedingungen durchgeführter Kondensationsversuch, der in der Weise aufgearbeitet wurde, daß von den angewandten 35 ccm Nitrobenzol nach 5-stündiger Reaktionsdauer 15 ccm abdestilliert wurden. Die heiße Lauge wurde mit 5 ccm Alkohol versetzt. Beim Erkalten krystallisierten 2.3 g reines Sulfamid aus.

Der Körper ist unlöslich in Äther, sehr schwer in Alkohol, leichter in siedendem Aceton, Benzol und Eisessig, woraus er sich in schön ausgebildeten, flachen Prismen ausscheidet, die bei 191.5° (korr.) schmelzen. Die Lösung in kalter, konzentrierter Schwefelsäure ist orangegelb gefärbt.

1-Amino-4-methyl-thioxanthon, [Strukturformel: Thioxanthon-Gerüst mit —CO— und —S—; NH_2 oben, CH_3 unten am rechten Ring].

Das Amin kann aus dem Toluolsulfamino-methyl-thioxanthon durch Verseifen mit Schwefelsäure hergestellt werden. Zweckmäßiger benutzt man aber für die Gewinnung des Produktes das rohe Einwirkungsprodukt von Chlor-methyl-thioxanthon auf Toluolsulfamid und verfährt wie folgt:

20 g Chlor-methyl-thioxanthon, 20 g *p*-Toluolsulfamid, 9.6 g Kaliumacetat und eine Spur Naturkupfer C wurden mit 120 ccm Nitrobenzol 9 Stunden im Ölbad auf 210° erhitzt und hierauf das Nitrobenzol mit überhitztem Dampf abgeblasen. Der heiß filtrierte Rückstand wurde nochmals mit Wasser ausgekocht, scharf abgesaugt, in 70 ccm konzentrierte Schwefelsäure eingetragen und 1—1½ Stunden auf dem Wasserbade bis zur völligen Lösung gelinde erwärmt. Die dunkelrotbraune Lösung wurde in 600 ccm Wasser eingetragen, aufgekocht und heiß filtriert. Der Rückstand enthielt noch geringe Mengen von Amin, das durch wiederholtes Ausziehen mit 10-prozentiger Schwefelsäure in Lösung gebracht wurde. Aus den vereinigten Auszügen schied sich beim Erkalten das schwer lösliche Sulfat des Amins als grauer Krystallbrei aus, der filtriert und mit Ammoniak in die gelbe Base umgewandelt wurde.

Es wurden so 6.9 g 1-Amino-4-methyl-thioxanthon vom Schmp. 130—132° erhalten. Aus den sauren Mutterlaugen konnten durch Neutralisation noch 1.9 g Amin vom Schmp. 126—128° erhalten werden. Die Gesamtausbeute an Amin betrug also 48 % der Theorie. Das durch Krystallisation aus Alkohol und Ligroin gereinigte Amin schmolz bei 134° (korr.).

0.1537 g Sbst.: 0.3912 g CO_2, 0.0669 g H_2O. — 0.1440 g Sbst.: 7.2 ccm N (19°, 758 mm).

$C_{14}H_{11}ONS$ (241.2). Ber. C 69.65, H 4.60, N 5.81.
Gef. » 69.42, » 4.87, » 5.83.

Das 1-Amino-4-methyl-thioxanthon löst sich mit gelber Farbe spielend in der Kälte in Äther und Aceton, schwer in Alkohol. Aus siedendem Ligroin, worin es schwer löslich ist, krystallisiert es in orangegelb gefärbten, pyramidenförmigen Nadeln, aus Alkohol in Prismen. Die konzentrierte schwefelsaure Lösung ist orangegelb und zeigt die grüne Thioxanthon-Fluorescenz; beim Verdünnen mit Wasser krystallisiert das Sulfat in feinen, farblosen Nadeln aus.

1-Methyl-4-amino-thioxanthon (Formel X).

Das mit obiger Verbindung isomere 1-Methyl-4-amino-thioxanthon entsteht durch Kondensation von *p*-Toluol-sulf-*p*-toluid mit Thiosalicylsäure bei Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure.

3 g *p*-Toluol-sulf-*p*-toluid und 1.7 g Thio-salicylsäure wurden in 15 ccm eines Gemisches von gleichen Teilen konzentrierter Schwefelsäure und rauchender Schwefelsäure (7 % Schwefelsäure-anhydrid) eingetragen. Die Reaktionsmasse färbt sich kanariengelb unter Entwicklung von schwefliger Säure. Nach 20 Stdn. wurde bis zur völligen Lösung auf dem Wasserbad erwärmt und nach dem Erkalten die rubinrote Flüssigkeit vorsichtig mit 35 ccm Wasser versetzt, wobei sich das Sulfat des Amins als hellbrauner Krystallbrei ausschied, der scharf abgesaugt wurde. Der Rückstand wurde dann mit Ammoniak zersetzt, wobei 2.2 g (83 % der Theorie) rohes, bei 179° schmelzendes Amin erhalten wurden. Zur Analyse wurde es aus Pyridin und Alkohol umkrystallisiert.

0.1246 g Sbst.: 0.3193 g CO_2, 0.0540 g H_2O. — 0.1481 g Sbst.: 6.9 ccm N (19°, 767 mm).

$C_{14}H_{11}ONS$ (241.2). Ber. C 69.65, H 4.60, N 5.81.
Gef. » 69.89, » 4.85, » 5.50.

Das 4-Aminoderivat ist schwer löslich in Äther und Aceton, leichter in warmem Alkohol und sehr leicht in Pyridin, woraus es in kanariengelben Prismen vom Schmp. 184° (korr.) krystallisiert. Aus Alkohol krystallisiert es in pyramidenförmigen Blättchen, die zu prismenähnlichen Aggregaten zusammenschießen. Die schwefelsaure Lösung ist orangegelb, das schwefelsaure Salz bildet farblose Nadeln.

4-Methyl-thioxanthonyl-1-anthranilsäure (Formel IV).

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, reagiert von dem rohen Chlor-methyl-thioxanthon nur die 1-Chlorverbindung mit Anthranilsäure, und zwar ist langes Erhitzen notwendig, um die Kondensation zu Ende zu führen. Die Umsetzung selbst verlief am besten in amylalkoholischer Lösung unter Verwendung von Kupferacetat als Katalysator und Kaliumcarbonat als salzsäurebindendes Mittel.

15.6 g rohes Chlor-methyl-thioxanthon (1 Mol.), 10.5 g Anthranilsäure (1½ Mol.) wurden in 90 ccm Amylalkohol gelöst, 0.2 g Kupferacetat und 10.5 g (1½ Mol.) wasserfreie Pottasche zugegeben und im Ölbade am Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach Ablauf von 2 Stdn. schieden sich aus der Flüssigkeit hellrotbraune Krystalle des Kondensationsproduktes aus. Nach zehnstündiger Reaktionsdauer wurde der Amylalkohol mit Wasserdampf abdestilliert und das Kaliumsalz der Thioxanthonyl-anthranilsäure mit siedendem Wasser ausgezogen. Die Lösung des Kaliumsalzes ist tiefdunkelrot; beim Erkalten scheidet es sich als goldglänzender feiner Krystallbrei aus.

Da das grobkrystallinische Kaliumsalz außerordentlich schwer in Wasser löslich und zudem noch von Chlor-methyl-thioxanthon ein-

gehüllt ist, so behandelt man zweckmäßig den beim Ausziehen mit Wasser hinterbleibenden unlöslichen Rückstand mit Salzsäure, wodurch die Krystalle des Kaliumsalzes zerfallen und dadurch besser mit verdünnten Alkalien in Lösung gehen. Nach völliger Extraktion des gebildeten Anthranilsäurederivates wurde der Rückstand nach dem Trocknen abermals mit Anthranilsäure in amylalkoholischer Lösung unter Benutzung obiger Vorschriften während 3 Stdn. kondensiert, wobei nur noch 0.3 g unreine Säure gewonnen wurden, während 6.2 g des isomeren 4-Chlor-1-methyl-thioxanthons zurückblieben.

Behufs Gewinnung der Methyl-thioxanthonyl-anthranilsäure wurden die roten alkalischen Auszüge in der Wärme mit verdünnter Salzsäure angesäuert, wobei die Säure sich in orangeroten Flocken ausschied, die beim Aufkochen krystallinisch wurden. Es wurden so 10.5 g rohe Säure vom Schmp. 255—260° gewonnen, was einer Ausbeute von 49% der Theorie entspricht. Für die Analyse wurde die Säure aus Nitrobenzol und Eisessig umkrystallisiert. Schmp. 274° korr.

0.1691 g Sbst.: 0.4338 g CO_2, 0.0643 g H_2O.

$C_{21}H_{15}O_3NS$ (361.2). Ber. C 69.77, H 4.19.
Gef. » 69.97, » 4.26.

Die Säure ist unlöslich in Äther und Aceton und löst sich sehr schwer in Alkohol und Benzol. Sie ist gut löslich in Eisessig, woraus sie in orangefarbenen, rhombischen Blättchen krystallisiert. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist orangefarben und zeigt schwachgrüne Fluorescenz. Beim Erwärmen auf 80° beginnt die Farbe in hellrot überzugehen, und es findet eine bedeutende Zunahme der Fluorescenz statt (Acridonbildung). Die verdünnte Lösung des Ammoniumsalzes ist orange. Das Calciumsalz ist sehr schwer löslich. Beim Erhitzen der Säure über ihren Schmelzpunkt findet Abspaltung von Kohlensäure statt. 0.3 g Säure wurden im Vakuum der Wasserstrahlpumpe auf 260° bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung erhitzt. Durch Ausziehen der dunkelbraun gefärbten, glasigen Masse mit Alkohol wurden Nadeln vom Schmp. 124° erhalten, die identisch mit 1-Anilino-4-methyl-thioxanthon waren. Als Nebenprodukt bildete sich hierbei eine in Alkohol unlösliche Verbindung, die mit dem unten beschriebenen Acridonderivat identifiziert wurde.

4-Methyl-thioxanthon-2.1-acridon (Formel V).

Die Kondensation obiger 4-Methyl-thioxanthonyl-1-anthranilsäure zu vorstehendem Acridonderivat erfolgt am besten mittels konzentrierter Schwefelsäure. Das mit Wasser gefällte Acridon war flockig und schlecht filtrierbar. Ein grobkrystallinisches, gut filtrier

bares Produkt erhält man durch Ausfällen der schwefelsauren Lösung des Acridons mit Alkohol und etwas Wasser.

1 g rohe Säure wurde in 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure gelöst und die braunrote Lösung während 10 Min. auf 120° erwärmt, wobei die Färbung etwas röter wurde. Zur heißen Flüssigkeit wurden vorsichtig 10 ccm Alkohol und hierauf tropfenweise Wasser gegeben, bis zur beginnenden Krystallisation. Es schied sich eigelbes krystallinisches Acridon aus, dem durch Behandeln mit verdünntem heißem Ammoniak Spuren von Säure entzogen wurden. Die Ausbeute betrug 0.8 g, d. s. 85 % der Theorie. Aus der Mutterlauge wurde durch Zusatz von Wasser noch 0.1 g vom Schmp. 239° gewonnen. Das Hauptprodukt schmolz bei 285° und wurde für die Analyse am besten aus Pyridin umkrystallisiert. (0.8 g in 30 ccm Pyridin gelöst gaben 0.6 g vom Schmp. 289°.) Der Schmelzpunkt änderte sich nicht weiter beim zweimaligen Umkrystallisieren aus Anilin.

0.1255 g Sbst.: 0.3361 g CO_2, 0.0453 g H_2O.

$C_{21}H_{13}O_2NS$ (343.2). Ber. C 73.43, H 3.82.

Gef. » 73.04, » 4.04.

Das 4-Methyl-thioxanthon-2.1-acridon schmilzt bei 297.5° korr., löst sich fast nicht in Äther, Alkohol und Benzol. In siedendem Eisessig ist es löslich, Pyridin nimmt es gut auf, mit gelber Farbe; die Lösungen fluorescieren schwach grün. Es hat große Neigung, in ganz feinen hellgelben Drusen, aus mikroskopisch kleinen Nadeln bestehend, zu krystallisieren. Das aus der roten konzentrierten schwefelsauren Lösung gefällte Acridon ist kanariengelb. Das Acridonderivat läßt sich mit Hydrosulfit nicht verküpen, gibt jedoch mit Zinkstaub, Alkohol und Natronlauge eine intensiv rote Lösung seines Thioxanthydrols. Beim Übersättigen mit wäßriger Salzsäure entsteht eine grüne Lösung (Chlorid des Thioxanthydrolderivates).

4-Methyl-thioxanthonyl-1-thio-salicylsäure (Formel VI).

Die Kondensation von Chlor-methyl-thioxanthon mit Thio-salicylsäure verläuft unter denselben Bedingungen wie mit Anthranilsäure, jedoch mit besserer Ausbeute an Kondensationsprodukt. Da außerdem das zurückgewonnene Chlor-methyl-thioxanthon reiner blieb als bei der Kondensation mit Anthranilsäure, so wurde die hier beschriebene Kondensation sowohl zur Gehaltsbestimmung des rohen Chlor-methyl-thioxanthons an 1-Chlorderivat, als auch zur Isolierung des isomeren 4-Chlorderivates benutzt.

5.2 g rohes Chlor-methyl-thioxanthon wurden in amylalkoholischer Lösung (40 ccm) mit 4 g Thio-salicylsäure unter Zusatz von 0.2 g Kupferacetat und 2.8 g Pottasche kondensiert. Es begann sofort die

Ausscheidung von Chlorkalium aus der sich etwas bräunenden Flüssigkeit. Nach 15-stündigem Erhitzen im Ölbade auf 150—160° wurde aus der krystallinisch erstarrten Masse der Amylalkohol mit Wasserdampf abgeblasen und die braungelbe Lösung filtriert. Nach dem Ausziehen des Rückstandes mit Ammoniak hinterblieben 2.1 g Ausgangsmaterial, die abermals mit Thio-salicylsäure und Pottasche in amylalkoholischer Lösung erhitzt wurden. Beim Aufarbeiten wurden wiederum 2.1 g zurückgewonnen, es hat also keine weitere Kondensation mehr stattgefunden. Von 5.2 g haben sich 3.1 g umgesetzt, d. h. 59.6% der Theorie, während 40.4% des isomeren Chlor-methyl-thioxanthons zurückblieben.

Die beim Aufarbeiten des Kondensationsproduktes erhaltenen braungelben alkalischen Auszüge enthalten neben größeren Mengen unveränderten Ausgangsmateriales Thio-salicylsäure sowie Dithio-salicylsäure, die aus ersterer durch Oxydation entstanden ist. Durch Zusatz von Salzsäure wurde das gelbe Gemisch der Säuren ausgefällt, filtriert, in verdünnter warmer Kaliumcarbonatlösung wieder aufgenommen und festes Kaliumchlorid hinzugefügt. Hierbei schied sich das Kaliumslaz der Methyl-thioxanthonyl-thiosalicylsäure in gelben Tropfen ab, die alsbald krystallinisch wurden. Es wurde nach dem Filtrieren, Waschen mit Kaliumchloridlösung mittels Salzsäure zersetzt und die anfangs harzige Säure durch gelindes Erwärmen in den krystallinishhen Zustand übergeführt. Sie sintert bei 230°, schmilzt bei 240° und der Schmelzpunkt steigt nach dem Umlösen aus Eisessig oder Dichlorbenzol auf 248°.

0.1201 g Sbst.: 0.2921 g CO_2, 0.0395 g H_2O. — 0.1394 g Sbst.: 0.1716 g $BaSO_4$.

$C_{21}H_{14}O_3S_2$ (378.3). Ber. C 66.61, H 3.73, S 16.95.
Gef. » 66.33, » 3.68, » 16.91.

Die 4-Methyl-thioxanthonyl-1-thiosalicylsäure bildet gelbe Prismen, ist mit gelber Farbe sehr schwer löslich in Benzol und Alkohol, schwer in Eisessig, leicht in Dichlorbenzol in der Siedehitze. Die Lösung in verdünntem Ammoniak ist leuchtend gelb mit grüner Fluorescenz. Die Säure löst sich mit gelber Farbe in konzentrierter Schwefelsäure; die Lösung wird beim Erwärmen orange, fluoresciert stark grün unter Bildung von Methyl-di-thioxanthon.

Es wurde ferner versucht, aus dem Gemisch von Methyl thioxanthonyl-thiosalicylsäure und Thio-salicylsäure, die letztere Säure durch Oxydation in die wasserlösliche *o*-Sulfobenzoesäure zu verwandeln und die Thio-salicylsäure auf diese Weise zu entfernen. Als Oxydationsmittel wurde eine wäßrige Lösung von Natriumchlorat unter Zusatz von Vanadinsalzen als Katalysator benutzt. Wie Vorversuche

zeigten, findet bei Übergießen von Thio-salicylsäure mit siedender Natriumchloratlösung unter Zusatz von Spuren von Vanadinchlorid eine heftige Reaktion statt, wobei erst die Dithio-salicylsäure sich bildet, die beim weiteren Erhitzen sich völlig unter Bildung von *o*-Sulfo-benzoesäure auflöst. Weitere Versuche zeigten jedoch, daß auch die Methyl-thioxanthonyl-thiosalicylsäure unter Aufnahme von Sauerstoff weiter verändert wird.

4-Methyl-di-thioxanthon (Formel VII).

Für die Herstellung vorstehender Verbindung ist es nicht nötig, von reiner Methyl-thioxanthonyl-thiosalicylsäure auszugehen. Man kann vielmehr die rohe, Thio-salicylsäure enthaltende Säure, benutzen.

Das rohe Gemisch wird in der 10-fachen Menge konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbad gelöst (10 Min.) und die Lösung wenige Minuten auf 130° erwärmt. Die erkaltete Flüssigkeit wird mit dem fünffachen Volumen Wasser heiß gefällt, filtriert und der Rückstand mit heißem ammoniakalischem Wasser ausgezogen. Das so erhaltene Rohprodukt schmolz bei 260°. Aus Pyridin krystallisiert es in goldgelben Schüppchen vom Schmp. 263° (272.5° korr.).

0.1126 g Sbst.: 0.2888 g CO_2, 0.0362 g H_2O.

$C_{21}H_{12}O_2S_2$ (360.2). Ber. C 69.96, H 3.36.
Gef. » 69.95, » 3.60.

Das 4-Methyl-di-thioxanthon ist unlöslich in Äther und Alkohol, sehr schwer löslich in Eisessig und Benzol. Nitrobenzol und Pyridin nehmen es in der Wärme leicht auf mit goldgelber Farbe. Die orangefarbene konzentrierte schwefelsaure Lösung zeigt starke grüne Fluorescenz.

4.4'-Methyl-1.1'-dithioxanthonyl (Formel VIII).

Die Kondensation von rohem Chlor-methyl-thioxanthon zu vorstehender Verbindung wurde mittels Naturkupfer C, sowohl beim einfachen Zusammenschmelzen der Komponenten, als auch bei Verwendung von Naphthalin als Verdünnungsmittel, vollzogen. Dabei zeigte es sich, daß bei Verwendung von Verdünnungsmittel das Kondensationsprodukt in reinerem Zustand erhalten wurde.

a) Ohne Lösungsmittel: 5 g Chlor-methyl-thioxanthon wurden mit 5 g Naturkupfer C im Reagensglas (Schwefelsäurebad) während einer Stunde unter Umrühren mit dem eingesenkten Thermometer langsam erhitzt. Das Kupfer verlor seinen Glanz. Bei 180° verdickte sich die Schmelze, wurde bei 200° wieder flüssiger und bei 250° dünnflüssig. Die beim Erkalten krystallinisch erstarrte dunkelgefärbte Schmelze wurde fein pulverisiert, in

Wasser aufgeschlämmt und behufs Entfernung des Kupfers mit verdünnter Salpetersäure ausgekocht. Der getrocknete fein zerriebene Rückstand wurde zur Entfernung des isomeren Chlor-methyl-thioxanthons mit 70 ccm siedendem Benzol ausgezogen, wobei 1.9 g vom Schmp. 305° ungelöst zurückblieben, die zur völligen Reinigung aus Nitrobenzol (15 ccm) umgelöst wurden, woraus sie in hellgelben flachen Prismen vom Schmp. 319° (332° korr.) krystallisierten.

b) Mit Naphthalin als Verdünnungsmittel: 1 g Chlor-methyl-thioxanthon wurde in 2 g Naphthalin gelöst und innerhalb einer Stunde in die kochende dunkelbraun gefärbte Lösung 1 g Naturkupfer C eingetragen. In die noch heiße Schmelze wurden 15 ccm Alkohol gegeben, heiß filtriert, mit siedendem Alkohol nachgewaschen und aus dem Rückstand das Kupfer wie oben entfernt. Es hinterblieben 0.4 vom Schmp. 319° (46% Ausbeute).

0.1307 g Sbst.: 0.3550 g CO_2, 0.0496 g H_2O. — 0.1308 g Sbst.: 0.3545 g CO_2, 0.0481 g H_2O.

$C_{28}H_{18}O_2S_2$ (450.3). Ber. C 74.62, H 4.03.
Gef. » 74.08, 73.92, » 4.25, 4.12.

Der Körper löst sich schwer in Eisessig, Benzol und Toluol, leicht in Nitrobenzol und Pyridin mit hellgelber Farbe. Die konzentrierte schwefelsaure Lösung ist im durchfallenden Licht gelb, im auffallenden orangerot mit schwacher Fluorescenz. Beim Fällen der Lösung mit Wasser schied sich die Substanz in blaßgelben Flocken aus.

2. Kondensation von Thio-salicylsäure mit 6-Chlor-1-methyl-3-methoxy-benzol.

Wie in der Einleitung bemerkt, ist die 5-Stelle des 6-Chlor-methoxy-kresols-(3) durch die *ortho*-ständige Methoxy- und die *para*-ständige Methylgruppe außerordentlich reaktionsfähig. In der Tat reagiert der Körper ganz vorzüglich mit Thio-salicylsäure bei Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure und lieferte ein, allem Anschein nach, einheitliches Reaktionsprodukt.

1-Chlor-2-methyl-4-methoxy-thioxanthon (Formel XI).

10.4 g Thio-salicylsäure wurden in ein Gemisch von 8 g Chlor-methoxy-kresol[1]) und 80 g konzentrierte Schwefelsäure (1.84) eingetragen. Die Temperatur wurde unter häufigem Umschütteln auf 40—50° gehalten, wobei Ströme von schwefliger Säure entwichen und die Masse sich allmählich dunkelrot färbte. Nach fünfstündigem gelindem Erwärmen wurden noch 10 ccm rauchender Schwefelsäure (von 7% SO_3-Gehalt) hinzugefügt, und die Temperatur während ½ Stunde auf 80° gesteigert, wobei völlige Lösung erfolgte. Hierauf wurde die erkaltete dunkelrote Lösung in das vierfache Volumen

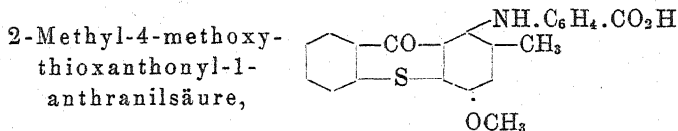
[1]) B. 38, 2121 [1905].

Wasser gegossen, aufgekocht und der gelbe, körnige Niederschlag über Leinwand abgenutscht. Zur Entfernung der sauren Bestandteile wurde das Rohprodukt mit verdünntem Alkali erschöpfend ausgezogen, wobei 11 g Chlor-methyl-methoxy-thioxanthon vom Schmp. 175° zurückblieben. Das entspricht einer Ausbeute von 74 % d. Th. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Eisessig und Benzol erhöhte sich der Schmelzpunkt nur um 1° (Schmp. 185°, korr).

0.1284 g Sbst.: 0.2920 g CO_2, 0.0468 H_2O.

$C_{15}H_{11}O_2ClS$ (290.6). Ber. C 61.94, H 3.82.
Gef. » 62.02, » 4.07.

In Äther ist der Körper fast unlöslich, in Alkohol, Benzol und Eisessig, der Reihe nach, leichter löslich. Er krystallisiert in schwach gelben Prismen oder feinen Nadeln. Die konzentrierte schwefelsaure Lösung ist im durchfallenden Licht orange, im auffallenden rot gefärbt und zeigt grüne Fluorescenz.

2-Methyl-4-methoxy-thioxanthonyl-1-anthranilsäure, [Strukturformel: C_6H_4<(CO)(S)>$C_6H(NH.C_6H_4.CO_2H)(CH_3)(OCH_3)$] .

Um den Gehalt an reaktionsfähigem 1-Chlorderivat zu bestimmen, wurde die bequem vom Ausgangsmaterial zu trennende Methoxy-thioxanthonyl-anthranilsäure dargestellt. Die Umsetzung vollzog sich zu 80 % in amylalkoholischer Lösung; eine isomere Verbindung konnte nicht beobachtet werden.

1.8 g Chlor-methyl-methoxy-thioxanthon, 0.8 g Anthranilsäure, 0.8 g Pottasche wurden unter Zusatz einer Spur Kupferacetat in 15 ccm Amylalkohol im Ölbad von 160° erhitzt. Nach 10 Minuten begann sich die Flüssigkeit rot zu färben, und nach Ablauf von 3½ Stunden mit roten Krystallen zu füllen. Nach 14-stündiger Reaktionsdauer ergab die Aufarbeitung 0.85 g alkaliunlöslichen Rückstand, während beim Ansäuern der roten ammoniakalischen Auszüge sich 1.25 g orangegelbe, flockige Säure vom Schmp. 275° ausschieden. Bei abermaliger Kondensation vorstehender 0.85 g mit Anthranilsäure, entstanden noch 0.7 g Anilino-carbonsäure, während 0.25 g (schmieriger Rückstand) in Alkalien ungelöst blieben. Die Gesamtausbeute betrug demnach 1.95 g, d. i. 80.6 % d. Th. Zur Analyse wurde die Säure zweimal aus Eisessig (100-fache Menge) umkrystallisiert und in orangefarbenen, feinen Nadeln vom Schmp. 278° erhalten (285° korr.).

0.1329 g Sbst.: 0.3276 g CO_2, 0.0519 g H_2O.

$C_{22}H_{17}O_4NS$ (391.2). Ber. C 67.48, H 4.38.
Gef. » 67.23, » 4.37.

Die Säure ist der Reihe nach leichter löslich in Äther, Benzol, Alkohol, Eisessig und Dichlorbenzol mit orangegelber Farbe. Die kalte, konzentrierte, schwefelsaure Lösung ist orangegelb gefärbt und zeigt schwach grüne Fluorescenz. Beim 10 Minuten langen Erwärmen auf 130° fand, wie zu erwarten, weder Farbenumschlag noch Bildung von alkaliunlöslichem Produkt statt. Die Lösung des Ammoniumsalzes sowohl als das sehr schwer lösliche Calciumsalz unterscheiden sich in der Farbe nicht wesentlich von den Salzen der Methyl-thioxanthonyl-anthranilsäure.

1-Anilino-2-methyl-4-methoxy-thioxanthon (Formel XII).

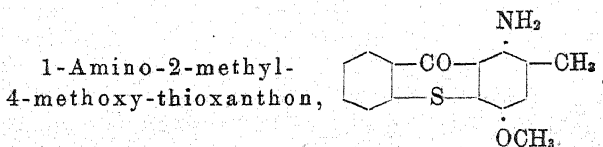
Um die Verschiebung der Nuance durch den Eintritt der Methoxygruppe in das oben beschriebene Anilino-methyl-thioxanthon festzustellen, wurde vorstehende Verbindung dargestellt. Die beste Ausbeute gab der folgende Versuch:

0.5 g 1-Chlor-2-methyl-4-methoxy-thioxanthon wurden in 2 ccm trocknem Anilin gelöst, unter Zusatz von 0.2 g Kaliumacetat und einer Spur Kupferacetat zum Sieden erhitzt. Die Flüssigkeit färbte sich beim Zusatz des Alkaliacetates zur heißen Lösung intensiv rot. Nach Ablauf von $1^1/_2$ Stunden wurde die heiße Schmelze mit 2 ccm Essig versetzt. Beim Erkalten erfüllte sich die ganze Flüssigkeit mit langen, gelben Nadeln, die beim Trocknen bei 110° unter Verlust von Essigsäure in ein orangefarbenes, chlorfreies, krystallinisches Pulver zerfielen. Die Ausbeute betrug 0.5 g (84 % d. Th.) vom Schmp. 172°. Durch Umkrystallisation aus Alkohol stieg der Schmelzpunkt um 1°.

0.1267 g Sbst.: 4.2 ccm N (16°, 771 mm).

$C_{21}H_{17}O_2NS$ (347.2). Ber. N 4.04. Gef. N 3.97.

Der Körper löst sich schwer in Äther, leicht in warmem Alkohol und Benzol mit orangeroter Farbe. Aus Alkohol krystallisiert er in rhombischen Blättchen, die bei 183° (korr.) schmelzen, aus Eisessig in langen, gelben Nadeln, die beim Kochen mit Wasser unter Abgabe von Essigsäure orangerot werden. Die konzentrierte, schwefelsaure Lösung ist orange gefärbt. Die durch Behandeln mit rauchender Schwefelsäure entstehende Sulfosäure färbt Wolle in orangefarbenen Tönen an.

1-Amino-2-methyl-4-methoxy-thioxanthon, $C_6H_4<{}^{CO}_{S}>C_6H(NH_2)(CH_3)(OCH_3)$.

Auch vorstehendes Amin wurde über sein Toluolsulfamino-Derivat dargestellt.

2 g 1-Chlor-2-methyl-4-methoxy-thioxanthon, 2 g *p*-Toluolsulfamid, 1 g Kaliumacetat und eine Spur Kupferacetat wurden in 10 ccm trocknem Nitrobenzol während 5 Stunden auf 180° im Ölbad erhitzt. Aus der heiß filtrierten, mit ca. 5 ccm Alkohol versetzten Lösung, krystallisierten beim Erkalten 1.4 g chlorfreie, gelbe, mikroskopische Prismen vom Schmp. 180° aus. Mit mehr Alkohol wurden aus der Mutterlauge noch 0.3 g vom Schmp. 175° gewonnen. Beim Umkrystallisieren aus Eisessig und Alkohol wurde der Körper in abgeschrägten gelben Prismen vom Schmp. 188° (korr.) erhalten.

0.1271 g Sbst.: 0.2884 g CO_2, 0.0519 g H_2O.

$C_{22}H_{19}O_4NS_2$ (425.3). Ber. C 62.07, H 4.50.
Gef. » 61.89, » 4.57.

Das 1-*p*-Toluolsulfamino-2-methyl-4-methoxy-thioxanthon ist der Reihe nach leichter löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig. Die orangegelbe Lösung geht beim Erwärmen in Rot über.

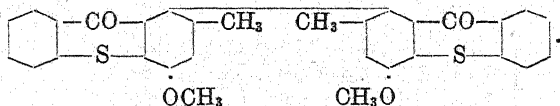
Zur Verseifung wurde 1 g 1-*p*-Toluolsulfamino-2-methyl-4-methoxy-thioxanthon mit 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure während 20 Minuten auf 40° erwärmt. Die warme Lösung wurde tropfenweise mit Wasser bis zur beginnenden Ausscheidung des gelben Sulfates versetzt, und nach dem Abkühlen wurden noch 40 ccm Wasser zugegeben. Durch Zersetzen des Sulfates mit Ammoniak wurden 0.6 g (95 %) Ausbeute) orangerotes Amin vom Schmp. 138° erhalten. Durch Umkrystallisation aus Aceton stieg der Schmelzpunkt auf 139° (144° korr.).

0.1502 g Sbst.: 6.5 ccm N (18°, 750 mm).

$C_{15}H_{13}O_2NS$ (271.2). Ber. N 5.17. Gef. N 5.01.

Das 1-Amino-2-methyl-4-methoxy-thioxanthon bildet ziegelrote Nadeln, es löst sich schwer in Äther, leicht in warmem Alkohol und Aceton. Die konzentrierte schwefelsaure Lösung ist rot. Das schwefelsaure und das salzsaure Salz sind gelb gefärbt und schwer löslich.

2.2'-Methyl-4.4'-methoxy-1.1'-di-thioxanthonyl,

C_6H_4<CO,S>$C_6H(CH_3)(OCH_3)$—$C_6H(CH_3)(OCH_3)$<CO,S>C_6H_4.

Bei der Einwirkung von Naturkupfer C auf 1-Chlor-2-methyl-4-methoxy-thioxanthon entstand hauptsächlich das schwer lösliche Di-thioxanthonyl-Derivat. In untergeordneten Mengen bildete sich durch Reduktion 2-Methyl-4-methoxy-thioxanthon.

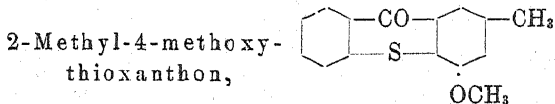
2 g Chlor-methoxy-methyl-thioxanthon wurden in 1.3 g Naphthalin gelöst, allmählich 2 g Naturkupfer C eingetragen und die Masse insgesamt 3½ Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen auf

80° wurden zur Lösung des überschüssigen Naphthalins 12 ccm Alkohol zugegeben und die heiße Lösung filtriert. Der Rückstand wurde zerrieben und noch zweimal mit 10 ccm Alkohol ausgekocht. Durch zweimaliges längeres Digerieren auf dem Wasserbade mit verdünnter Salpetersäure wurde schließlich alles Kupfer in Lösung gebracht. Es hinterblieb 1 g (57 % d. Th.) einer hellbraunen Substanz, die beim einmaligen Umlösen aus Nitrobenzol in blaßgelben, feinen Nadeln vom Schmp. 372° krystallisierte. Das Rohprodukt schmolz 8° tiefer.

0.1282 g Sbst.: 0.3303 g CO_2, 0.0503 g H_2O.

$C_{30}H_{22}O_4S_2$ (510.3). Ber. C 70.54, H 4.35.
Gef. » 70.27, » 4.39.

Der Körper ist unlöslich in Äther und Alkohol, schwer in Eisessig und Benzol, leicht in Nitrobenzol. Die konzentrierte schwefelsaure Lösung ist kirschrot gefärbt und fluoresciert schwach. Beim Erwärmen geht die Farbe in Braunviolett über.

2-Methyl-4-methoxy-thioxanthon, $C_6H_4 <^{CO}_{S}> C_6H_2(CH_3)(OCH_3)$.

Bei der Aufarbeitung der Naphthalin-haltigen Mutterlaugen der Kupferschmelze hinterblieb nach dem Abtreiben mit Wasserdampf ein dunkelbraunes, stark verharztes Produkt, das beim vielfachen Umkrystallisieren aus Eisessig chlorfreie Nadeln vom Schmp. 167—168° (korr.) ergab. Bei Verwendung von Nitrobenzol als Lösungsmittel bei der Kupferschmelze entstanden bis zu 80 % dieses 2-Methyl-4-methoxy-thioxanthons.

0.1975 g Sbst.: 0.5032 g CO_2, 0.0854 g H_2O.

$C_{15}H_{12}O_2S$ (256.2). Ber. C 70.26, H 4.72.
Gef. » 69.49, » 4.84.

3. Über die Oxydation der Thioxanthone zu Benzophenon-sulfonen.

Da die von C. Graebe und O. Schultheß[1]) für die Oxydation von Thioxanthon zum Benzophenonsulfon angewandte Chromsäure uns bei der Verwendung von Chlor-methyl-thioxanthon wenig befriedigende Resultate gab, so prüften wir verschiedene andere Oxydationsmittel auf ihre Verwendbarkeit für den genannten Zweck. Natriumbichromat in essigsaurer Lösung war unwirksam. Recht gute

---

[1]) A. **263**, 1 [1891].

Resultate erzielten wir mit Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart von Eisessig; auch Kaliumpersulfat und Schwefelsäure sind sehr brauchbar.

Benzophenonsulfon.

a) Mittels Wasserstoffsuperoxyds. 1 g Thioxanthon, 10 ccm Eisessig, 2 ccm 30-proz. Wasserstoffsuperoxyd wurden rückfließend zum Sieden erhitzt, wobei die anfangs hellrote Lösung nach $1^1/_2$ Stunden hellgelb wurde. Beim Erkalten schieden sich Nadeln aus (0.9 g) vom Schmp. 177°. Aus der Mutterlauge wurde noch 0.1 g vom Schmp. 174° gewonnen. Beim einmaligen Umkrystallisieren aus Alkohol wurden farblose Nadeln erhalten, deren Schmp. 187° identisch war mit dem nach anderen Methoden [1]) erhaltenen Produkt.

b) Mittels Kaliumpersulfats. 1 g Thioxanthon wurde in 19 ccm Schwefelsäure von 80 % gelöst und bei 50° unter Umrühren 5 g Kaliumpersulfat eingetragen. Die rotbraune Lösung erwärmte sich auf 60°, färbte sich schwach rötlich, und es schied sich Kaliumsulfat aus. Zur Beendigung der Oxydation wurde auf dem Wasserbad weitere 10 Minuten bis zum Farbloswerden der Lösung erwärmt, mit der 3-fachen Menge Wasser versetzt, aufgekocht und der farblose Niederschlag mit heißem Wasser gewaschen. Auf diese Weise wurden 0.9 g reines Benzophenonsulfon erhalten.

p-Methyl-chlor-benzophenonsulfon.

Bei der Oxydation des rohen Chlor-methyl-thioxanthons zum Sulfonderivat zeigte sich, daß Chromsäure in Eiessiglösung zwar oxydierend wirkt, daß aber zum Teil hierbei auch die Methylgruppe offenbar angegriffen wird. Bessere Resultate wurden unter Verwendung von Wasserstoffsuperoxyd in essigsaurer Lösung erzielt.

a) Mit Chromsäure: 1 g Chlor-methyl-thioxanthon wurde in 30 ccm Eisessig gelöst und in der Siedehitze innerhalb 4 Stdn. 0.7 g Chromsäure zugefügt. Nach Ablauf dieser Zeit war noch Chromsäure nachweisbar, und beim Erkalten schieden sich 0.4 g reines Sulfon vom Schmp. 178° aus. Aus den Mutterlauge wurden Fraktionen, die zwischen 120° und 140° schmolzen, gewonnen.

b) Mit Wasserstoffsuperoxyd: 5.5 g Chlor-methyl-thioxanthon wurden in 40 ccm Eisessig bei Siedehitze mit 4 ccm Wasserstoffsuperoxyd (30 Gew.-Proz.) eine Stunde lang oxydiert. Bei Beginn der Reaktion fand ein Farbenumschlag der gelben Lösung in Hellrot statt, worauf allmählich die Flüssigkeit wieder hellgelb wurde. Beim Erkalten krystallisierten 5 4 g (87 % der Theorie) Chlor-methyl-benzophenonsulfon vom Schmp. 176° aus. Aus der Mutterlauge wurden 0.5 g vom Schmp. 165° erhalten. Das aus Eis-

[1]) B. 6, 1112 [1873]; 38, 735 [1905]; A. 263, 10 [1891].

essig umkrystallisierte Produkt schmolz bei 184—185° und enthielt natürlich eine gewisse Menge der isomeren Verbindung.

0.1248 g Sbst.: 0.2625 g CO_2, 0.0360 g H_2O.

$C_{14}H_9O_3ClS$ (292.6). Ber. C 57.42, H 3.11.

Gef. » 57.37, » 3.23.

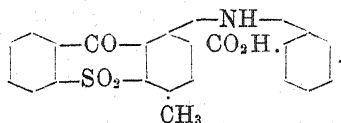
Das *p*-Chlor-methyl-benzophenonsulfon löst sich schwer in Äther, gut in heißem Alkohol und Benzol, sehr leicht in warmem Aceton. Siedender Eisessig nimmt es leicht auf. Aus Eisessig und aus Alkohol krystallisiert es in gut ausgebildeten, farblosen Prismen oder Tafeln. Versetzt man die alkoholische Lösung mit einem Tropfen Lauge und erhitzt zum Sieden, so tritt nach kurzer Zeit intensive Grünfärbung ein. Mit Alkohol, Zinkstaub und Alkali erhält man eine schöne blaue Farbe.

4-Methyl-benzophenonsulfonyl-1-anthranilsäure,

—NH—

—CO— CO_2H.

—SO_2—

CH_3

Genau wie das rohe 1-Chlor-4-methyl-thioxanthon reagiert auch das durch Oxydation daraus gewonnene Sulfon mit Anthranilsäure derart, daß nur das in dem Gemisch enthaltene 1-Chlor-4-methylderivat in Reaktion tritt, während das isomere 1-Methyl-4-chlor-benzophenonsulfon rein abgeschieden werden kann. Das auf diese Weise isolierte Produkt erwies sich identisch mit der durch Oxydation von reinem 1-Methyl-4-chlorthioxanthon erhaltenen Substanz.

3.6 g 4-Chlor-1-methyl-benzophenonsulfon vom Schmp. 176° und 1.8 g Anthranilsäure wurden in 20 ccm Amylalkohol gelöst, 1.8 g Pottasche und eine Spur Kupferacetat zugegeben und rückfließend im Ölbad bei 160° 10 Stdn. zum Sieden erhitzt. Die anfangs braungelbe Flüssigkeit färbte sich dunkelrot. Nach 11 Stdn. begannen sich rote Nadeln auszuscheiden. Bei der Aufarbeitung des Versuchs in der bei der Thioxanthonyl-anthranilsäure erwähnten Weise hinterblieben 1.8 g alkaliunlösliches Ausgangsmaterial, das mit neuen Mengen Anthranilsäure angesetzt wurde. Nach $2^1/_2$-stündiger Kondensation hinterblieben nach dem Aufarbeiten 1.2 g unverändertes Chlor-methyl-benzophenonsulfon, die behufs Reinigung in Eisessig gelöst und mit Wasserstoffsuperoxyd oxydiert wurden. Beim Erkalten der Lösung krystallisierten schöne Nadeln vom Schmp. 165—167°, die bei abermaliger Kondensation mit Anthranilsäure keine Säure mehr lieferten.

Die vereinigten dunkelroten ammoniakalischen Lösungen wurden in der Wärme mit Salzsäure angesäuert, wobei ein dicker Brei von orangeroten Flocken sich ausschied, der nach $1\frac{1}{2}$-stündigem Erhitzen auf dem Wasserbad krystallinisch wurde und sich gut filtrieren ließ. Es wurden 2.7 g annähernd reine Methyl-benzophenonsulfonyl-anthranilsäure (56 % der Theorie) vom Schmp. 300° gewonnnn. Durch Krystallisation aus der 20-fachen Menge Nitrobenzol und abermaliger Krystallisation dieses Produkts aus der 60-fachen Menge Dichlorbenzol wurde die Säure völlig rein vom Schmp. 308° (317° korr.) erhalten.

0.1297 g Sbst.: 4.1 ccm N (17°, 754 mm).

$C_{21}H_{15}O_5NS$ (393.2). Ber. N 3.56. Gef. N 3.69.

Die 4-Methyl-benzophenonsulfonyl-1-anthranilsäure bildet orangerote Nadeln oder vierseitige Prismen, löst sich sehr schwer in Äther, Alkohol und Benzol, der Reihe nach leichter in Eisessig, Dichlorbenzol und Nitrobenzol mit orangeroter Farbe. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist in der Kälte farblos; beim Erwärmen wird dieselbe orangerot und fluoresciert grün. Das Acridon fällt auf Zusatz von Wasser in roten Flocken aus.

4-Methyl-benzophenonsulfon-2.1-acridon (Formel XIII).

Wie vorstehend erwähnt, läßt sich die Säure mit konzentrierter Schwefelsäure in das Acridonderivat verwandeln. Beim Variieren von Temperatur, Zeitdauer und Aufarbeitungsweise gab der folgende Versuch das beste Resultat.

0.5 g rohe 4-Methyl-benzophenonsulfonyl-1-anthranilsäure wurden mit 5 ccm Schwefelsäure (1.84) 15 Minuten auf 120—130° erwärmt. Nach dem Erkalten wurde die rote Lösung erst mit demselben Volumen Alkohol und dann tropfenweise mit Wasser versetzt, bis in der Hitze eine krystallinische Ausscheidung von schön carminroten Krystallen begann. Auf diese Weise wurden 0.4 g (84 % der Theorie) Rohprodukt vom Schmp. 287—290° gewonnen. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Pyridin und Eisessig wurde das Acridon in hell rubinroten, glänzenden Nadeln vom Schmp. 298° (303° korr.), erhalten.

0.1244 g Sbst.: 0.3069 g CO_2, 0.0372 g H_2O.

$C_{21}H_{13}O_4NS$ (375.2). Ber. C 67.16, H 3.49.

Gef. » 67.28, » 3.35.

Das 4-Methyl-benzophenonsulfon-2.1-acridon ist fast unlöslich in Äther und in Alkohol, schwer in heißem Benzol, während Eisessig und Pyridin beim Erwärmen es mit orangeroter Farbe aufnehmen. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist orangerot und besitzt grüne Fluorescenz. Der Körper läßt sich beim Erwärmen mit Hydrosulfit und Natronlauge verküpen. Das Natriumsalz des Reduktions-

produkts scheidet sich aus der Küpe in gelben Flocken aus. Baumwolle wird daraus in schwachgelben Tönen angefärbt, während das ähnlich konstituierte Anthrachinon-2.1-acridon [1]) aus blauer Küpe Baumwolle in gleichen Tönen kräftig anfärbt, die beim Verhängen rotviolett werden.

1-Chlor-2-methyl-4-methoxy-benzophenonsulfon.

Die Oxydation von 1-Chlor-2-methyl-4-methoxy-thioxanthon mittels Kaliumpersulfats muß bei 10—20° durchgeführt werden und lieferte nur eine Ausbeute von 60 %, da die Methylgruppe gleichfalls teilweise angegriffen wurde. Bedeutend bessere Resultate wurden mit Wasserstoffsuperoxyd erzielt.

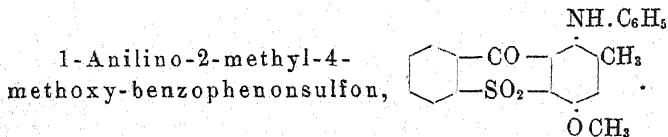
3 g rohes 1-Chlor-2-methyl-4-methoxy-thioxanthon wurden in 30 ccm Eisessig gelöst und auf dem Wasserbad unter allmählicher Zugabe von 5 ccm Wasserstoffsuperoxyd (30 Gew.-Proz.) erhitzt. Die anfangs gelbe Lösung färbte sich rasch rot, worauf langsames Aufhellen der Farbe zu Hellgelb stattfand. Nach Ablauf von 3 Stdn. war die Oxydation beendet. Beim Erkalten krystallisierten aus der Rohlauge 2.5 g blaßgelbe Nadeln vom Schmp. 182° aus. Beim Verdünnen der Mutterlauge mit demselben Volumen Wasser in der Hitze schieden sich beim Abkühlen noch 0.3 g vom Schmp. 181° ab. Die Ausbeute betrug also 2.8 g, was 84.5 % der Theorie entspricht.

Die Schwefelbestimmung wurde mit dem Rohprodukt ausgeführt. Zur Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung wurde das Produkt nochmals aus Eisessig umkrystallisiert, wobei der Schmelzpunkt um 1° stieg (183° korr.).

0.1260 g Sbst.: 0.2576 g CO_2, 0.0400 g H_2O. — 0.2948 g Sbst.: 0.2222 g $BaSO_4$.

$C_{15}H_{11}O_4ClS$ (322.6). Ber. C 55.80, H 3.44, S 9.94.
Gef. » 55.76, » 3.55, » 10.32.

Der Körper ist unlöslich in Äther, der Reihe nach leichter löslich in Alkohol, Aceton, Benzol und Eisessig. Mit alkoholischem Kali gibt er eine grüne, unbeständige Färbung. Die konzentrierte schwefelsaure Lösung ist im durchfallenden Licht orange, im auffallenden rot gefärbt, ohne nennenswerte Fluorescenz.

1-Anilino-2-methyl-4-methoxy-benzophenonsulfon, [Strukturformel: C_6H_4 <—CO—, —SO_2—> $C_6H(NH.C_6H_5)(CH_3)(OCH_3)$].

Die Kondensation des 1-Chlor-2-methyl-4-methoxy-benzophenonsulfons mit Anilin verlief unter denselben Bedingungen

[1]) B. 43, 533 [1910]; A. 381, 6 [1911].

wie beim Thioxanthon-Derivat, mit dem Unterschied, daß aus der Rohlauge hier kein Eisessig-Additionsprodukt umkrystallisierte.

1.1 g 1-Chlor-2-methyl-4-methoxy-benzophenonsulfon wurden unter Zugabe von 0.4 g Kaliumacetat und einer Spur Kupferacetat mit 6 ccm Anilin zum Sieden erhitzt. Es trat sofort intensive Rötung ein, die sich zu Dunkelrot vertiefte. Nach Ablauf von $2^1/_4$ Stdn. wurde mit 2 ccm Alkohol versetzt, wobei nach längerem Stehen in der Kälte 0.4 g dunkelrote Krystalle vom Schmp. 182° auskrystallisierten. Aus der Mutterlauge wurden, beim Weglösen des Anilins mit Salzsäure und Wasser, 0.7 g nur noch geringe Spuren von Chlor enthaltendes, dunkelgefärbtes Produkt vom Schmp. 160° gewonnen. Aus Eisessig krystallisiert das Anilinoderivat in granatroten Prismen. Schmp. 192—193° (korr.).

0.1293 g Sbst.: 4.0 ccm N (21°, 754 mm).

$C_{21}H_{17}O_4NS$ (379.2). Ber. N 3.70. Gef. N 3.65.

Es löst sich wenig in Äther, leicht in warmem Alkohol und Eisessig mit roter Farbe. Benzol löst leicht in der Kälte. Konzentrierte Schwefelsäure wird hellgelb gefärbt; beim Erwärmen färbt sich die Lösung orange und nimmt sehr starke grüne Fluorescenz (Acridinbildung) an. Die beim Sulfieren mit rauchender Schwefelsäure in der Kälte entstehende Sulfosäure färbt Wolle in orangeroten Tönen.

1-*p*-Toluidino-2-methyl-4-methoxy-benzophenonsulfon.

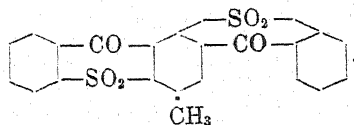
Es zeigte sich auch hier wiederum, daß *p*-Toluidin ein reineres Produkt liefert als Anilin.

0.8 g 1-Chlor-2-methyl-4-methoxy-benzophenonsulfon wurden mit 2 g *p*-Toluidin bei Siedetemperatur des letzteren unter Zusatz von Kaliumacetat und einem Stäubchen Kupferacetat kondensiert. Die Schmelze färbte sich rasch tiefdunkelrot. Sie wurde nach 2-stündiger Reaktionsdauer mit 10 ccm Alkohol in der Wärme versetzt. Beim Erkalten schieden sich 0.7 g Krystalle aus, die tiefrot gefärbt waren und bei 172° schmolzen (chlorfrei). Aus der Mutterlauge wurden noch 0.05 g vom Schmp. 170° gewonnen. Die Gesamtausbeute betrug somit 77 % der Theorie.

Bei der Krystallisation aus der 8-fachen Menge Eisessig wurden rubinrote Würfel (0.75 g ergaben 0.6 g) erhalten, die bei 184° (korr.) schmolzen und die gleichen Eigenschaften zeigten wie das Anilinoderivat.

0.1273 g Sbst.: 0.3134 g CO_2, 0.0558 g H_2O.

$C_{22}H_{19}O_4NS$ (393.2). Ber. C 67.14, H 4.87.
Gef. » 67.14, » 4.91.

4-Methyl-di-benzophenonsulfon, [Strukturformel: C_6H_4 mit CO und SO_2 an mittleren CH_3-substituierten Benzolring gebunden, dieser mit SO_2 und CO an weiteren C_6H_4].

Für die Gewinnung vorstehender Verbindung wurde 1 g 4-Methyl-di-thioxanthon in 12 ccm Schwefelsäure gelöst und unter Eis-

kühlung soviel Eis hinzugegeben, bis eine geringe Ausscheidung des Thioxanthons wieder erfolgte. Hierauf wurden bei gewöhnlicher Temperatur 4 g fein pulverisiertes Kaliumpersulfat in kleinen Anteilen eingetragen; es schied sich Kaliumsulfat aus, und nach 2 Stdn. war die rotbraune Lösung vollkommen aufgehellt. Die Masse wurde in das 5-fache Volumen Wasser gegossen und der ausgeschiedene Niederschlag mit Ammoniak behandelt, wobei 1 g 4-Methyl-di-benzophenonsulfon vom Schmp. 315° zurückblieben, die aus Nitrobenzol umgelöst wurden.

0.1673 g Sbst.: 0.3623 g CO_2, 0.0458 g H_2O.

$C_{21}H_{12}O_6S_2$ (424.2). Ber. C 59.41, H 2.85.

Gef. » 59.06, » 3.06.

Das Sulfon krystallisiert in nahezu farblosen, bei 328° schmelzenden Nadeln; sie sind fast unlöslich in Alkohol, werden sehr wenig von Eisessig und Benzol, leicht von Nitrobenzol und Pyridin in der Siedehitze aufgenommen. Alkoholische Natronlauge wird rot gefärbt. Mit Hydrosulfit und Natronlauge entsteht eine gelbe Küpe.

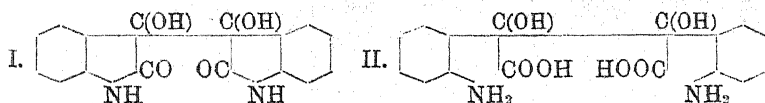
---

261. Moritz Kohn: Zur Konstitution des Isatyds.

(Eingegangen am 29. September 1916.)

Das vorletzte Heft der »Berichte« bringt eine Mitteilung von Heller[1]) über die Konstitution des Isatyds. Heller nimmt hier gegen die von mir[2]) angenommene Pinakon-Formel (I.) Stellung.

I. C_6H_4 —C(OH)— C(OH)— C_6H_4, CO NH, OC NH

II. C_6H_4 —C(OH)— C(OH)— C_6H_4, COOH NH_2, HOOC NH_2

Nach seiner Ansicht spricht gegen meine Formulierung das Verhalten des Isatyds zu Alkalien, wobei isatinsaures Alkali entsteht, da von einem Pinakon eine solche leichte Spaltbarkeit durch Laugen in der Kälte nicht zu erwarten sei. Vielmehr meint Heller dem Isatyd eine chinhydron-artige Struktur zuschreiben zu müssen, da mit einer solchen sich die Ergebnisse meiner Untersuchungen, wie auch die früher bereits bekannten Tatsachen in Einklang bringen ließen.

---

[1]) B. 49, 1406 ff. [1916].

[2]) M. Kohn, M. 33, 929 [1912]; 37, 25 [1916].

In Hellers Ausführungen kann ich jedoch keine Widerlegung meiner Auffassung erblicken. Ein schwer wiegendes Argument gegen eine chinhydron-artige Formulierung sehe ich vor allem in der fast rein weißen Farbe der Substanz. Es ist ferner in Anbetracht der überaus leichten Zersetzlichkeit der Chinhydrone schwer einzusehen, daß ein so konstituierter Körper den energischen Eingriff einer Acetylierung vertragen könnte, ohne zu zerfallen. Vielmehr muß betont werden, daß im Sinne meiner Auffassung das Isatyd nicht nur Pinakon-Charakter hat, sondern auch Lactam ist. Ich stelle mir zunächst vor, daß bei der Einwirkung von Alkalien der Lactamring geöffnet wird, unter Bildung einer Diamino-dicarbonsäure (II.), die gleichzeitig ein ditertiärer Alkohol ist. Bei einer solchen Verbindung, die zwei Carboxyle an die ursprüngliche Pinakon-Bindung fesselt, kann sehr wohl diese Bindung so gelockert sein, daß molekularer Zerfall bei weiterer Einwirkung des Alkalis eintritt. Aber auch wenn der Lactamring nicht aufgeht, wie dies bei der Reduktion in sauren Lösungen der Fall ist, kann die Pinakon-Bindung durch die beiden an ihr haftenden Carbonyle so gelockert sein, daß sie unter Anlagerung von Wasserstoff gelöst wird.

Ich muß es den Fachgenossen, welche die Resultate meiner Arbeiten auf diesem Gebiet in unparteiischer Weise prüfen, überlassen, ob sie den Darlegungen Hellers beipflichten werden.

Wien, den 15. September 1916. Chemisches Laboratorium der Wiener Handelsakademie.

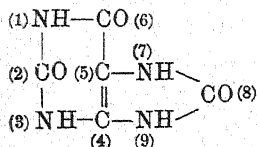
---

262. Einar Biilmann und Johanne Bjerrum: Über die isomeren 3-Methyl-harnsäuren[1]).

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität zu Kopenhagen.]

(Eingegangen am 5. Oktober 1916.)

Nach der allgemein angenommenen Konstitutionsformel der Harnsäure,

```
(1)NH—CO(6)
   |   |  (7)
(2)CO (5)C—NH\
   |   ||     CO(8)
(3)NH—C—NH/
     (4) (9)
```

konnte die Existenz von nur vier isomeren Monomethyl-harnsäuren erwartet werden. Man kennt jedoch im ganzen 6, und für 3 von

[1]) Mitgeteilt auf der Skandinavischen Naturforscher-Versammlung in Kristiania in der Sitzung am 11. Juli 1916.

diesen Isomeren wird angenommen, daß die Methylgruppe sich in der Stellung 3 befindet. Diese drei 3-Methyl-harnsäuren werden als α-, δ- und ζ-Methyl-harnsäure bezeichnet. Die α-Säure wurde 1876 von Hill[1]) aus Methyljodid und saurem Bleiurat erhalten. Zwanzig Jahre später stellte E. Fischer[2]) die Säure dar durch Einwirkung von Methyljodid auf eine alkalische Lösung von Harnsäure. Die ζ-Säure stellten E. Fischer und Ach[3]) gleichfalls aus Methyljodid und Harnsäure dar, aber bei saurer Reaktion der Lösung. Endlich wurde die δ-Säure von Loeben[4]) auf synthetischem Weg erhalten und zwar aus Acetessigester, anlehnend an die Harnsäure-Synthese von Behrend und Roosen[5]). Die Untersuchungen von Fischer und Ach haben gezeigt, daß die α-Säure von der δ- und der ζ-Säure im Äußeren und hinsichtlich der Löslichkeit verschieden ist. Die δ- und die ζ-Säure sind zwar äußerlich gleich, unterscheiden sich jedoch in ihrem Verhalten gegenüber Phosphoroxychlorid, und zwar wird die ζ-Säure von Phosphoroxychlorid bei 130° in ein im Reagens schwerlösliches Chlorid, $CH_3.C_5H_2N_4O_2Cl$, verwandelt, während die δ- und die α-Säure erst bei höherer Temperatur angegriffen werden, wodurch 3-Methyl-chlorxanthin gebildet wird. Auch das aus der ζ-Säure gebildete Chlorid wird von Phosphoroxychlorid bei höherer Temperatur in 3-Methyl-chlorxanthin verwandelt.

Um diese Verhältnisse näher kennen zu lernen, haben wir die drei Säuren nach den zitierten Angaben dargestellt[6]). Bei der Untersuchung der erhaltenen Körper konnten wir die Angaben von E. Fischer und Ach bestätigen. Weiterhin haben wir dann die drei Körper genauer geprüft und gefunden, daß die α-Säure von den beiden andern Säuren sicher verschieden ist, daß aber diese, die δ- und ζ-Säure also, in jeder Hinsicht und in einer Weise übereinstimmen, daß nur das Verhalten gegen Phosphoroxychlorid gegen die Annahme ihrer Identität spricht.

Die Untersuchung umfaßt die Krystallform der Säuren, ihre Absorptionsspektra im ultravioletten Lichte, ihre Stärke als Säuren und ihre Löslichkeit in Wasser. Endlich wurden alle drei Säuren durch Erhitzen mit Ammoniumsulfid in dasselbe Methyl-uramil verwandelt.

a) Krystallographische Untersuchung.

Diese wurde von Hrn. Prof. Böggild am hiesigen mineralogischen Institut ausgeführt und umfaßte die δ- und ζ-Säure. Die Untersuchung,

---

[1]) B. 9, 370 [1876]. [2]) Patentschrift vom 22. März 1896.
[3]) B. 32, 2721 [1899]. [4]) A. 298, 184 [1897]. [5]) A. 251, 235 [1888].
[6]) Bei der Darstellung der α-Säure wurde nach den ausführlicheren Angaben von O. Grohmann (A. 382, 67 [1911]) gearbeitet.

für deren liebenswürdige Ausführung ich auch hier gern danken möchte, ergab, daß die beiden Säuren, trotz des Ausweises ganz besonderer Verhältnisse, sich als vollständig identisch äußern. Hr. Prof. Böggild hat uns Folgendes mitgeteilt:

»Die Krystalle der beiden Präparate, welche in jeder Beziehung identisch erscheinen, sind als Tafeln mit parallelogrammatischer Umrandung gebaut; die Seiten des Parallelogramms bilden mit einander Winkel von 85° und 95°. Wegen der Kleinheit der Krystalle läßt die Lage der Randflächen sich nicht mit Sicherheit konstatieren. Es scheint, daß zwei entgegenstehende Seiten von beinahe vertikalen Flächen, die beiden anderen dagegen deutlich von schräge liegenden Flächen (Prismenflächen) begrenzt sind, von welchen nur zwei gegenstehende sichtbar sind. Die spitzen Ecken der Parallelogramme werden bisweilen von kleinen Flächen abgestumpft, die mit der Prismenzone Winkel von 60° bilden, und die beinahe senkrecht zu stehen scheinen. Nach diesen Flächen treten oft regelmäßige Zwillungsbildungen auf. Die Auslöschung ist schief; die Richtung der kleinsten Elastizität bildet mit der Prismenzone einen Winkel von etwa 28°, wodurch der Unterschied in der Auslöschung zwischen zwei Zwillingsindividuen etwa 2° wird. Kein Achsenbild ist sichtbar. Die Doppelbrechung ist ungewöhnlich groß, sicher die größte, die überhaupt beobachtet ist; für diejenigen Schwingungsrichtungen, die in der Ebene der Krystalltafel liegen, sind durch Immersion als größte und kleinste Werte $n = 1.832$ und 1.423 gefunden worden.

Das Krystallsystem läßt sich nicht mit Sicherheit konstatieren; die obengenannte Verteilung der Prismenflächen deutet aber die holoedrische Klasse des triklinen Systems an«.

b) Spektroskopische Untersuchung.

Mit einer Eisenbogenlampe als Lichtquelle wurde vermittels eines Quarz-Spektrographen nach dem Verfahren von Hartley eine Reihe von photographischen Aufnahmen von den Absorptionsspektren der wäßrigen Lösungen der Säuren gemacht. Durch Ausmessung der Spektren wurden Kurven erhalten, die nicht in ausschlaggebender Weise von einander verschieden sind, und die übrigens auch nicht merkbar von der ebenfalls untersuchten Absorptionskurve der Harnsäure selbst abweichen. Die spektroskopische Untersuchung gibt also keinen Beitrag zur Beleuchtung des Unterschiedes zwischen den Säuren. Sie zeigt jedoch, daß man nicht den Unterschied durch eine Umlagerung des Molekels, etwa durch Annahme einer Lactamform und einer Lactimform erklären darf, da eine solche Umbildung im Molekel sicherlich auf das Spektrum einwirken müßte. Wir haben auch verschiedene andere spektrographische Aufnahmen gemacht und möchten die Einzelheiten am liebsten gesammelt bei einer späteren Gelegenheit mitteilen.

c) Elektrolytische Dissoziation.

Die elektrolytische Dissoziation dieser sehr schwachen und zudem sehr schwer löslichen Säure wurde teils colorimetrisch, teils durch Messung der elektrischen Leitfähigkeiten der Säuren untersucht.

1. Colorimetrische Untersuchung. Als Vergleichsflüssigkeiten wurden Mischungen von wäßrigen Essigsäure- und Natriumacetatlösungen benutzt, als Indicatoren Methylrot und *p*-Benzolsulfonsäure-*α*-azonaphthylamin. Die Lösungen von *α*-, *δ*- und *ζ*-Methylharnsäure enthielten 0.05 g der Säure im Liter und waren somit $27.5 . 10^{-5}$-molar.

Es wurde gefunden, daß die *α*-Säure eine Wasserstoffionen-Konzentration von etwas mehr als $0.22 . 10^{-5}$ hatte, während diese bei der *δ*- und *ζ*-Säure zu etwas weniger als $0.11 . 10^{-5}$ gefunden wurde.

2. Das elektrische Leitvermögen. Das colorimetrische Verfahren kann im vorliegenden Falle nur rohe Werte geben, welche den Unterschied zwischen der *α*-Säure auf der einen Seite und der *δ*- und der *ζ*-Säure auf der anderen Seite zeigen. Die genaue Übereinstimmung zwischen diesen beiden Säuren wurde aber wiederum bestätigt bei Messung der elektrischen Leitfähigkeiten der oben erwähnten Lösungen. Da wir nur die Konstatierung der Identität der Säuren angestrebt haben, geben wir einfach die in dem benutzten Apparate gefundenen Leitwiderstände in Ohm an, da dies für den erstrebten Vergleich vollständig ausreicht.

Es wurden gefunden für:

α-Methyl-harnsäure	20670 Ohm
δ- » »	29967 »
ζ- » »	29654 »

Endlich wurde auch die Leitfähigkeit einer $27.5 . 10^{-5}$-molaren Lösung von Harnsäure in demselben Apparat gemessen und gleich 19080 Ohm gefunden.

Man sieht, wie die in den colometrischen Messungen roh angedeutete Identität der *δ*- und *ζ*-Säure von den Leitfähigkeitsmessungen erhärtet wird.

d) Löslichkeit in Wasser.

Die Löslichkeit der drei Säuren in Wasser wurde auf gewöhnliche Weise durch Rotieren bei 25° bestimmt, indem die in einer evakuierten Pipette durch ein Wattefilter aufgezogenen Lösungen in der Pipette gewogen und dann verdampft wurden. Die Rückstände wurden bei 150° getrocknet. Auf diese Weise wurden als Mittel zahlreicher Bestimmungen die folgenden Löslichkeiten gefunden:

100 g der Lösung enthält bei 25°:

α-Methylharnsäure	. . . .	0.0162 g
δ- »	. . . .	0.0054 »
ζ- »	. . . .	0.0055 »

Endlich wurde die Löslichkeit einer Mischung von δ- und ζ-Methylharnsäure bestimmt, und zwei Versuche gaben folgende Werte: 0.0057 g, 0.0054 g.

Diese Bestimmungen, die ja der sogenannten »Mischprobe« bei Identifikationen durch Schmelzpunktbestimmung entsprechen, scheinen uns, zusammengehalten mit der krystallographischen Untersuchung, unter gewöhnlichen Umständen die Identität der δ- und ζ-Säure zu beweisen. Vielleicht darf man hoffen, daß die nicht zu leugnende Tatsache, daß die verschiedenen Präparate sich verschieden gegen Phosphoroxychlorid verhalten, auf die Gegenwart eines unbekannten Katalysators zurückzuführen ist.

Selbst wenn wir auf Grund dieser Untersuchungen und der Annahme eines Katalysators das Problem der drei 3-Methylharnsäuren vereinfachen, ist die ganze Frage noch nicht erledigt, indem auch die Existenz zweier 3-Methylharnsäuren (d. h. α-Säure und δ-(= ζ-)Harnsäure) durch die gewöhnliche Formulierung der Harnsäure und der Methylharnsäuren nicht erklärt wird.

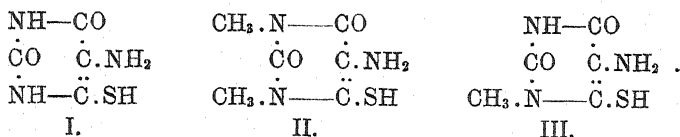
Es fragt sich dann zuerst, ob die α-Säure und die δ-Säure vielleicht polymorphe Gattungen einer einzigen Säure sind, wie z. B. die verschiedenen Allozimtsäuren. Wir haben gefunden, daß die α- und δ-Säure nicht durch Impfen in einander verwandelt werden können, und daß sie aus Mischungen unverändert nebeneinander krystallisieren. Polymorphie ist somit ausgeschlossen. Es wäre dann die Frage aufzuwerfen, ob die beiden Säuren wirklich 3-Methylharnsäuren sind. Man würde in erster Linie an die Möglichkeit denken, daß eine derselben die 9-Methylharnsäure sei. Es scheint uns aber, daß die vorliegenden, aus den Untersuchungen von E. Fischer und seinen Mitarbeitern bekannten Tatsachen eine solche Annahme nicht zulassen. Außerdem bestätigt die Umwandlung der drei Körper in ein und dasselbe Methyl-thiouramil die Annahme von E. Fischer, daß die α-Säure und die δ-(= ζ)-Säure die Methylgruppe in derselben Stellung haben.

d) Umwandlung der 3-Methyl-harnsäuren in Methyl-thiouramil.

Durch Einwirkung von Schwefelammonium auf Harnsäure und auf 1.3-Dimethyl-harnsäure haben E. Fischer und Ach[1]) Thioura-

[1]) A. 288, 157 [1895]

mil (I.) und Dimethyl-thiouramil (II.) dargestellt. Wir haben nun, in Anlehnung an die Angaben von Fischer und Ach, auf entsprechende Weise die drei 3-Methylharnsäuren in Methyl-thiouramil (III.) verwandelt.

$$
\begin{array}{ccc}
\begin{array}{l} NH-CO \\ CO \quad C.NH_2 \\ NH-\ddot{C}.SH \\ \quad\;\; \text{I.} \end{array} &
\begin{array}{l} CH_3.N-\!\!-CO \\ \quad\;\;\; CO \quad C.NH_2 \\ CH_3.N-\!\!-\ddot{C}.SH \\ \qquad\quad \text{II.} \end{array} &
\begin{array}{l} \quad\;\;\; NH-CO \\ \quad\;\;\; CO \quad C.NH_2\,. \\ CH_3.N-\!\!-\ddot{C}.SH \\ \qquad\quad \text{III.} \end{array}
\end{array}
$$

a) α-Methyl-harnsäure. 2 g dieser Säure wurden in 14 ccm Wasser und 12—15 ccm konzentriertem Ammoniakwasser gelöst, mit 18 ccm Schwefelammonium[1]) versetzt und 5—6 Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 140—150° im Bombenofen erhitzt. Da nach dieser Zeit der Rohrinhalt noch nicht ganz einheitlich erschien, wurde weitere 3 Stunden erhitzt. Der Rohrinhalt wurde nach dem Erkalten in einen Erlenmeyer-Kolben gebracht und so lange gekocht, bis kein Ammoniak mehr entwich. Um Oxydation während des Eindampfens zu verhüten, wurde Kohlensäure durchgeleitet. Die Lösung wurde mit Eis gekühlt, der Niederschlag abfiltriert und mit wenig eiskaltem Wasser gewaschen. Ausbeute an Rohprodukt 1.3 g. Der Körper wurde dann in der Weise gereinigt, daß er so lange mit siedendem Wasser behandelt wurde, als sich noch etwas auflöste. Im ganzen wurden 300 ccm Wasser benutzt. Die Lösung wurde von einem beträchtlichen unlöslichen Rest heiß abfiltriert. Beim Erkalten krystallisierte das reine Methylthiouramil aus. Es wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute 0.6 g.

δ-Methyl-harnsäure. 1 g δ-Methylharnsäure wurde in 7 ccm Wasser und 6 ccm konzentriertem Ammoniakwasser gelöst, mit 9 ccm Schwefelammoniumlösung versetzt und 2—3 Stunden im Bombenofen auf 140—150° erhitzt. Der Rohrinhalt war dann einheitlich, klar und gelatinös. Beim Behandeln wie oben wurden 0.8 g Rohprodukt und durch Umkrystallisieren aus 200 g Wasser 0.6 g reines Methylthiouramil erhalten.

ζ-Methyl-harnsäure. 2 g der Säure wurden wie die α- und die δ-Säure behandelt, jedoch 2—3 Stunden auf 140—150° erhitzt. Es wurden 1.5 g Rohprodukt und daraus durch Krystallisation aus 500 ccm Wasser 1.0 g reines Methylthiouramil erhalten.

Man sieht, daß die δ- und ζ-Säure auch bei der Umwandlung in Methylthiouramil sich ganz gleich verhalten, während die α-Säure

---

[1]) Dargestellt durch Sättigen von konzentriertem Ammoniakwasser mit Schwefelwasserstoffgas.

ein längeres Erhitzen fordert und eine weit geringere Ausbeute gibt als die beiden andern.

Für die Analyse wurden die Präparate über Phosphorpentoxyd getrocknet.

Methyl-thiouramil aus α-Methyl-harnsäure: 0.1924 g Sbst.: 0.2456 g CO_2, 0.0703 g H_2O. — 0.0798 g Sbst.: 0.1074 g $BaSO_4$. — 0.2357 g Sbst., nach Kjeldahl behandelt, gaben NH_3, entsprechend 20.44 ccm $^n/_5$-H_2SO_4.

Methyl-thiouramil aus δ-Methyl-harnsäure: 0.2179 g Sbst.: 0.2751 g CO_2, 0.0839 g H_2O. — 0.0504 g Sbst.: 0.0671 g $BaSO_4$. — 0.2393 g Sbst. entsprachen 20.67 ccm $^n/_5$-Säure.

Methyl-thiouramil aus ζ-Methyl-harnsäure: 0.2210 g Sbst.: 0.2789 g CO_2, 0.0832 g H_2O. — 0.1520 g Sbst.: 0.2054 g $BaSO_4$. — 0.2044 g Sbst. (Kjeldahl) entsprachen 17.72 ccm $^n/_5$-Säure.

$C_5O_2N_3H_7S$.	Ber.	C 34.66,	H 4.07,	N 24.27,	S 18.51.
Aus α-Säure.	Gef.	» 34.80,	» 4.09,	» 24.28,	» 18.48.
Aus δ-Säure.	»	» 34.43,	» 4.31,	» 24.18,	» 18.28.
Aus ζ-Säure.	»	» 34.42,	» 4.21,	» 24.28,	» 18.55.

Alle drei Präparate schienen ganz einheitlich zu sein. Sie haben keinen Schmelzpunkt. Ihre Identifizierung geschah durch eine krystallographische Untersuchung, welche von Hrn. Prof. Böggild freundlichst ausgeführt wurde, der uns darüber Folgendes mitgeteilt hat:

»Die Krystalle aller drei Präparate sind identisch, langgestreckt nadelförmig oder linealförmig, farblos. Die Krystalle sind recht unvollkommen ausgebildet; die Terminalbegrenzung ist stets unregelmäßig, die Seitenbegrenzung in den meisten Fällen geradlinig. Die Krystalle zeigen eine Auslöschungsschiefe von etwa $7^1/_2{}^0$; die meisten Krystalle sind zugleich Zwillinge mit Zwillingsgrenzen, die wohl in der Hauptsache mit der Längsrichtung der Krystalle parallel sind, aber doch im einzelnen einen recht unregelmäßigen Verlauf haben. Die Richtung der größten Lichtgeschwindigkeit ist am nächsten der Längsrichtung der Krystalle parallel. Die Doppelbrechung ist außerordentlich groß; durch Immersion wurden für den größten und kleinsten Index Werte von 1.558 bezw. ca. 1.93 gefunden. In konvergentem Licht sieht man kein Achsenbild, sondern eine symmetrische Verteilung der Farben, die zusammen mit der schiefen Auslöschung eine monokline Krystallform andeuten«.

Das hier beschriebene Methyl-thiouramil scheint bisher nicht dargestellt worden zu sein. Dagegen haben E. Fischer und Ach (l. c.) eine isomere Verbindung beschrieben, die ein am Schwefel methyliertes Thiouramil ist. Bemerkt sei noch, daß das neue Methyl-thiouramil dieselbe Fichtenspan-Reaktion gibt, wie Thiouramil und Dimethylthiouramil.

Je mehr die Existenz von mehr als einer 3-Methylharnsäure sichergestellt wird, um so dringlicher wird die Erklärung dieses

Phänomens. Schon Fischer und Ach haben sich gegen eine Deutung als Lactam- und Lactim-Formen geäußert, und wir haben oben gesehen, daß auch das spektroskopische Verhalten der Säuren zu einer solchen Deutung nicht auffordert. Dagegen scheint es mir wichtig zu sein, daß von den beiden isomeren Verbindungen, die durch Methylierung der Harnsäure entstehen, die eine in alkalischer, die andere aber in saurer Lösung gebildet wird. Man kann dies so deuten, daß die eine, die α-Säure, dadurch entsteht, daß das Methyljodid mit Kaliumurat reagiert und das Methyl dabei den Platz des Kaliumatoms, d. h. den Platz des Wasserstoffatoms in 3-Stellung in der Harnsäure einnimmt. Die ζ-Säure entsteht aber durch Methylierung in saurer Flüssigkeit, und dies führt natürlich zu der Annahme, daß hier das Methyljodid an die NH-Gruppe addiert wird. Das Methyl kann aber dann nicht den Platz des gleichzeitig anwesenden Wasserstoffatoms besetzen, und nach der für die Fertigbildung des Methyl-harnsäure-Moleküls notwendigen Abspaltung von Jodwasserstoff kann das Methyl also hier in der ζ-Säure einen anderen Platz am Stickstoff als in der α-Säure einnehmen. Das Phänomen würde von derselben Art wie die Stickstoff-Isomerie bei den Oximen sein, und es ladet zu weiteren Untersuchungen über die Alkylierung cyclischer Stickstoffverbindungen ein [1]).

---

263. H. Staudinger und H. Hirzel [2]): Über die Zersetzung von Diazo-essigester-Derivaten in der Wärme [3]).

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Technischen Hochschule Zürich.]

(Eingegangen am 27. Juni 1916.)

Schröter [4]) hat die interessante Beobachtung gemacht, daß sich Phenyl-benzoyl-diazomethan beim Erhitzen unter Stickstoffentwicklung zersetzt, wobei sich das entstehende Methylenderivat in Diphenylketen umlagert.

Es war sehr naheliegend, diese glatte Umsetzung unter Verwendung ähnlich gebauter Ketodiazoderivate, z. B. der von Wolff dargestellten Diazoanhydride, zur Gewinnung von sonst nicht zugänglichen Ketenen zu benutzen. Daß dies bis jetzt nicht geschehen ist, dürfte vielleicht der ziemlich mühsamen Darstellung dieser Körper

---

[1]) Versuche über die Äthylierung der Harnsäure, sowie über die Alkylierung des Alloxans und der Diäthyl-barbitursäure und anderer Verbindungen sind in Angriff genommen.

[2]) Vergl. Hirzel, Dissertat., Zürich 1916.

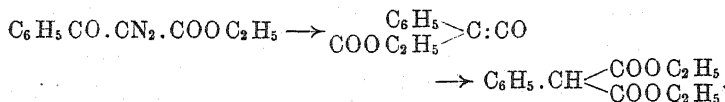
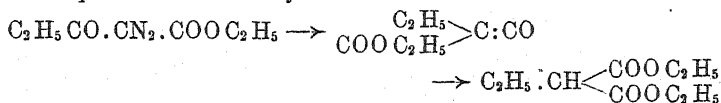
[3]) Diazoverbindungen. XIV. Mitteilung (vorige Mitteilung S. 1978).

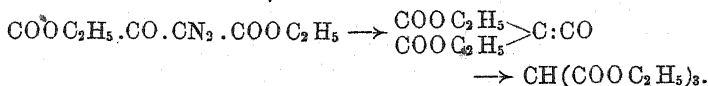
[4]) B. 42, 2336 [1909].

zuzuschreiben sein. Dann hat Wolff über ihre Zersetzung Beobachtungen gemacht, die wenig ermutigend waren, diesen Weg zur Darstellung neuer Ketene zu betreten. So soll sich Acetyl-diazoessigester (Diazo-acetessigester)[1]) beim Erhitzen über 100° lebhaft zersetzen, wobei namentlich Methyl-malonester entsteht an Stelle des zu erwartenden Methylketen-carbonesters.

Nachdem nun die in der vorigen Arbeit beschriebene Methode zur Darstellung von Diazoesterderivaten aufgefunden war, wurden von neuem Versuche vorgenommen, diese Verbindungen durch Zersetzen in Ketene überzuführen. Aber bei der bei hoher Temperatur vorgenommenen Zersetzung von Propionyl- und Benzoyl-diazoessigester wurde entsprechend den früheren Erfahrungen Äthyl-malonester resp. Phenyl-malonester gewonnen, statt des bekannten Äthylketen-carbonesters resp. des neuen Phenylketen-carbonesters:

$$C_2H_5CO.CN_2.COOC_2H_5 \longrightarrow {C_2H_5 \atop COOC_2H_5}{>}C:CO \longrightarrow C_2H_5.CH{<}{COOC_2H_5 \atop COOC_2H_5}$$

$$C_6H_5CO.CN_2.COOC_2H_5 \longrightarrow {C_6H_5 \atop COOC_2H_5}{>}C:CO \longrightarrow C_6H_5.CH{<}{COOC_2H_5 \atop COOC_2H_5}.$$

Nur bei der Zersetzung des Diazo-ketobernsteinsäure-esters erhielten wir den erwarteten Keten-dicarbonester, allerdings stark verunreinigt durch Methantricarbonester[2]):

$$COOC_2H_5.CO.CN_2.COOC_2H_5 \longrightarrow {COOC_2H_5 \atop COOC_2H_5}{>}C:CO \longrightarrow CH(COOC_2H_5)_3.$$

Durch weitere Versuche konnte aber festgestellt werden, daß die Bildung der entsprechenden Malonesterderivate auf eine Zersetzung der intermediär entstandenen Ketene zurückzuführen ist. Sowohl Äthyl- und Phenyl-ketencarbonester, wie auch Keten-dicarbonester werden durch mehrstündiges Erhitzen auf 200° in die entsprechenden Malonesterderivate übergeführt. Diese Umsetzung ist unter allen Umständen mit der Zerstörung eines Moleküls Keten verbunden, worauf die starke Harzbildung hindeutet; der eigentliche Reaktionsverlauf dieser merkwürdigen Zersetzung ist im übrigen nicht näher zu formulieren, und Nebenprodukte, welche eine Aufklärung geben könnten, waren nicht zu isolieren.

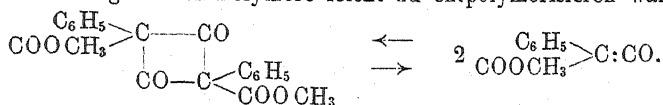
Infolge dieser sekundären Reaktion erwies es sich als notwendig, einen Weg zu finden, die Zersetzung bei möglichst niedriger Tempe-

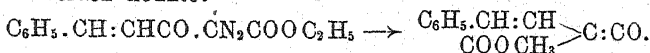
[1]) A. 325, 144 [1903].

[2]) Zuerst beschrieben in der Dissertat. Becker, Zürich 1914.

ratur vor sich gehen zu lassen. Dies konnte durch Verkochen in Xylol unter Zugabe von Platinschnitzeln[1]) (Katalysator zur Beförderung der Stickstoffabspaltung) erreicht werden, wie quantitative Messungen — vorgenommen mit einer Reihe der neuen Diazoessigesterderivate — erkennen ließen.

Unter Anwendung dieses neuen Verfahrens gelang es, den Ketendicarbonester auf einfache Weise beinahe rein zu erhalten, und ebenso führte die analog vorgenommene Zersetzung des Benzoyl-diazoessigsäuremethylesters zum unbekannten Phenyl-ketencarbonester resp. dessen Polymerisationsprodukt, dem Diphenyl-diketocyclobutan-dicarbonester, der wie analoge Keten-Polymere leicht zu entpolymerisieren war:

$$\begin{array}{c} {}^{C_6H_5}_{COOCH_3}\!>\!C\text{---}CO \\ \quad | \qquad\quad | \\ \quad CO\text{---}C\!<\!{}^{C_6H_5}_{COOCH_3} \end{array} \quad \overset{\longleftarrow}{\longrightarrow} \quad 2\ {}^{C_6H_5}_{COOCH_3}\!>\!C\!:\!CO.$$

Auf gleiche Weise hofften wir, aus Cinnamoyl-diazoessigester zum Styrylketen-carbonester zu gelangen; die Stickstoffabspaltung geht auch hier quantitativ vor sich — wenn auch nicht so leicht wie beim Benzoyl-diazoessigester —, und trotzdem gelang es nicht, das entsprechende Keten zu isolieren. Die dabei entstehenden dickflüssigen Produkte dürften polymeres Keten enthalten, das aber voraussichtlich nicht ein Cyclobutanderivat darstellt, da eine Entpolymerisierung nicht durchgeführt werden konnte:

$$C_6H_5.CH\!:\!CHCO.CN_2COOC_2H_5 \longrightarrow {}^{C_6H_5.CH:CH}_{COOCH_3}\!>\!C\!:\!CO.$$

Durch Zersetzung des nicht rein erhaltenen Crotonyl-diazoessigesters sollte man den Propenylketen-carbonester gewinnen können; die Versuche führten aber zu keinem Resultat.

Bei Oxalyl-bisdiazoessigester endlich sollte man folgendes Diketenderivat erwarten:

$$\begin{array}{l} CO.CN_2.COOCH_3 \\ CO.CN_2.COOCH_3 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} COOCH_3.C\!:\!CO \\ COOCH_3.C\!:\!CO \end{array}.$$

Die 2 Mol. Stickstoff wurden zwar quantitativ abgespalten, die Bildung des Ketens konnte aber nicht nachgewiesen werden.

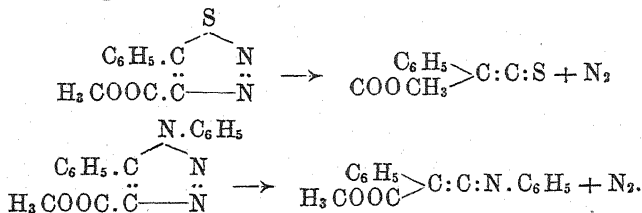
Einige orientierende Versuche, die Thiodiazol- und Triazolderivate zu den entsprechenden Thioketenen und Imenen zu zersetzen, zeigten, daß — Wolff[2]) hat bereits darauf hingewiesen — diese Ringsysteme bedeutend widerstandsfähiger sind als die Diazoverbindungen; wenn es auch gelang, Stickstoff quantitativ abzuspalten, so führte die Zersetzung, wohl infolge der dazu nötigen sehr hohen Temperatur,

[1]) A. Loose (J. pr. [2] 79, 505) hat beobachtet, daß namentlich Kupferpulver auf Diazoessigester stickstoffabspaltend wirkt; diesbezügliche Versuche mit Benzoyl- und Oxalyl-diazoessigester hatten ein wenig günstiges Resultat.

[2]) A. 333, 1 [1904].

nicht zu den gesuchten Produkten, deren Vergleich mit den Ketenen viel Interesse geboten hätte[1]):

$$\begin{array}{c} S \\ C_6H_5.C \quad N \\ H_3COOC.C — N \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} C_6H_5 \\ COOCH_3 \end{array}\!\!>C:C:S + N_2$$

$$\begin{array}{c} N.C_6H_5 \\ C_6H_5.C \quad N \\ H_3COOC.C — N \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} C_6H_5 \\ H_3COOC \end{array}\!\!>C:C:N.C_6H_5 + N_2.$$

Experimenteller Teil.

Quantitative Versuche über die Abspaltung des Diazostickstoffs.

Allgemeine Arbeitsweise: 0.1—0.2 g des analysenreinen Diazokörpers wurden in 5 ccm Xylol mit einem Platinschnitzel als Katalysator so erhitzt, daß der Stickstoff quantitativ zur Messung gebracht werden konnte. Als Zersetzungsgefäß diente ein Reagensglas mit seitlichem, nach aufwärts gerichtetem, 50 cm langem Ansatz, der — unter Zwischenschaltung einer mit Kohlensäure-Äther gekühlten Vorlage — mit einem Azotometer verbunden war; die Vorlage hatte die Aufgabe, mitgerissenen Xyloldampf zurückzuhalten. Durch die Apparatur wurde während des Versuchs ein schwacher Kohlensäurestrom geleitet. Um gleichmäßige Temperatur zu erhalten, wurde das Reagensglas nicht direkt, sondern mit Xyloldampf erhitzt.

Folgende Resultate zeigen, daß bei allen den untersuchten Diazoverbindungen quantitativ der Diazostickstoff abgespalten wird; es ist aus der Zusammenstellung zu ersehen, daß die Thiodiazole und namentlich die Triazole weit beständiger sind, als die Diazoverbindungen.

Die Verbindungen sind nach ihrer Beständigkeit angeordnet.

(Zunahme der Beständigkeit ↓)

Diazoverbindung	s g	v ccm	b mm	t °C	N% ber.	N% gef.
A. In 5 ccm Xylol bei 138°.						
$COOC_2H_5.CO.CN_2.COOC_2H_5$	0.1672	30.6	720	24	13.1	13.4
$C_6H_5.CO.CN_2.COOCH_3$	0.2500	30.6	731	17	13.7	13.9
$C_2H_5.CO.CN_2.COOC_2H_5$	0.1725	26.6	719	21	16.5	16.9
$CH_3.CO.CN_2.COOC_2H_5$	0.1823	30.8	720	24	18.0	18.4
$COOCH_3.CN_2.CO.CO.CN_2.COOCH_3$	0.1500	29.4	737	15	22.2	22.5
$C_6H_5.CH:CH.CO.CN_2.COOCH_3$	0.1629	18.3	720	20	12.2	12.4
B. Ohne Lösungsmittel; im Ölbad, Temp. gesteigert von 160—280°.						
$C_6H_5.CS.CN_2.COOCH_3$	0.1452	16.0	718	16	12.7	12.3
C. Mit freier Flamme Zersetzung eingeleitet.						
$C_6H_5.CN(C_6H_5).CN_2.COOCH_3$	0.1412	13.0	721	21	10.0	10.1

[1]) Vergl. die Zersetzung des Diphenyl-thiodiazols, 5. Mitteilung.

Zersetzung des Benzoyl-diazoessigsäure-äthylesters.

Bei einem Vakuum von 11 mm wurde roher Ester in einen auf 250° erhitzten Destillierkolben getropft und das in einem Destillierkolben aufgefangene Destillat, welches mit Anilin nicht reagierte und somit kein Keten sein konnte, noch zweimal fraktioniert, wobei die Hauptmenge, eine farblose Flüssigkeit, zwischen 167—170° bei 11 mm überging; eine Mittelprobe wurde analysiert und erwies sich als Phenylmalonester.

0.1721 g Sbst.: 0.4176 g CO_2, 0.1065 g H_2O.

$C_{13}H_{16}O_4$. Ber. C 66.1, H 6.8.
Gef. » 66.18, » 6.8.

Der erhaltene Phenyl-malonsäureester (Sdp. 170—172° bei 14 mm) wurde zur weiteren Identifizierung zur Phenyl-malonsäure[1]), Schmp. 152°, verseift. Versuche, die Zersetzung im absoluten Vakuum unter vorsichtigerem Erhitzen vorzunehmen, führten ebenfalls zu Phenylmalonester.

Ganz analog wurde aus Propionyl-diazoessigester neben schmierigen Zersetzungsprodukten Äthyl-malonester erhalten, der durch Überführung in das Äthylmalonsäure-dianilid charakterisiert wurde. Äthylketencarbonester entstand bei der Zersetzung nur in ganz geringen Mengen (identifiziert durch Überführen in Äthyl-malonestersäure-anilid).

Phenyl-keten-carbonsäure-methylester, $\frac{COOCH_3}{C_6H_5}>C:CO$.

12 g reiner Benzoyl-diazoessigsäure-methylester wurden in 50 ccm erwärmtem Xylol gelöst und im Kohlensäurestrom (um eventuell Autoxydation zu verhindern) unter Zugabe von einigen Platinschnitzeln bis zur beendeten Stickstoffabgabe gekocht, wobei sich die Lösung dunkelrot färbte. Nach Abdestillieren des Xylols im Vakuum wurde der zähe dunkle Rückstand, der unreines polymeres Keten darstellte, aus einem Claisen-Kolben im absoluten Vakuum destilliert, dabei gingen zwischen 80—85° bei 0.2 mm 7 g = 70 % der berechneten Menge Phenylketen-carbonester als citronengelbes, dünnflüssiges Öl über (II. Versuch: aus 30 g Benzoyl-diazoessigester resultierten 18 g Keten = 72 %).

0.1730 g Sbst.: 0.4305 g CO_2, 0.0663 g H_2O. — 0.2472 g Sbst. in 11.78 g Benzol: $T_1 - T_2 = 0.563°$.

$C_{10}H_8O_3$. Ber. C 68.17, H 4.54, Mol.-Gew. 176.
Gef. » 67.88, » 4.39, » 186.

Die nähere Beschreibung des Ketens erfolgt später.

---

[1]) W. Wislicenus, B. 27, 1093 [1894].

Zersetzung des 5-Phenyl-1.2.3-thiodiazol-4-carbonsäure-methylesters.

Die Darstellung des Phenyl-thioketen-carbonesters durch Zersetzung des obigen Körpers gelingt nicht. Zersetzt man das Thiodiazolderivat durch Erhitzen mit freier Flamme unter Zugabe von Platinschnitzel, so destilliert bei nicht genügend langem Erhitzen noch unverändertes Produkt über, bei längerem Erhitzen verharzt alles zu einer dunklen, übelriechenden Schmiere. Beim Erhitzen im Vakuum destilliert das Produkt unverändert über.

Ein Zersetzungsversuch im Bombenrohr hatte ebenfalls negatives Resultat.

Zersetzung des Cinnamoyl-diazoessigsäure-methylesters.

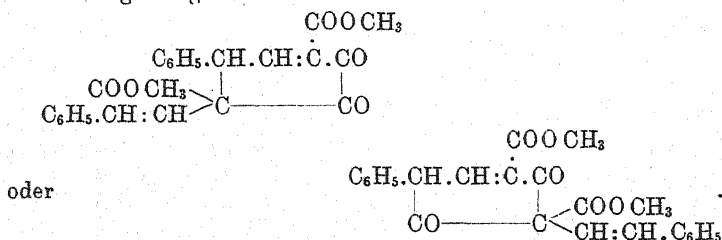
Cinnamoyl-diazoessigsäure-methyester spaltet den Diazostickstoff etwas schwerer ab, als die andern untersuchten Diazoverbindungen.

Verkocht man wie bei den vorigen Versuchen eine Xylollösung unter Zugabe von Platin, so erhält man eine rote Lösung, in der kein Keten enthalten ist — mit Anilin wurde nicht das erwartete Säureanilid erhalten. Nach Verdampfen der Lösung bleibt ein dunkles Öl, das nicht zum Krystallisieren zu bringen war, und ebenso sich beim Erhitzen im absoluten Vakuum nicht aufspalten ließ. Es liegt also kein Cyclobutanderivat vor.

Eventuell könnte bei dem Styrylketencarbonester die Polymerisation derart erfolgt sein, daß sich 1 Mol. Keten in ein anderes in 1.4-Stellung anlagert:

```
                         COOCH3
                           .
              C6H5.CH.CH:C.CO
      COOCH3\ |             |
C6H5.CH:CH  >C-------------CO
```

oder

```
                   COOCH3
                     .
      C6H5.CH.CH:C.CO
           |       |  /COOCH3
           CO------C<
                      \CH:CH.C6H5
```

Durch Verseifen sollten beide Produkte in ein Phenyldioxystilben übergehen, das erste in ein *o*-, das zweite in ein *m*-Dioxyprodukt.

Nach der Verseifung wurde eine schlecht krystallisierende Substanz erhalten, die mit Eisenchlorid die für die Brenzcatechinderivate charakteristische Grünfärbung zeigt.

Keten-dicarbonester, $(COOC_2H_5)_2C:CO$.

Zur Gewinnung des Keten-dicarbonsäure-äthylesters wurde der Diazo-ketobernsteinester undestilliert angewandt, da derselbe leicht ex-

plodiert und sich deshalb nur in kleinen Mengen im absoluten Vakuum destillieren läßt. Anfänglich wurden große Mengen dieser Diazoverbindung durch Eintropfen in einen erhitzten Kolben im Vakuum zur Zersetzung gebracht, wobei es schließlich nach vielen Versuchen gelang, aus den stark mit Methan-tricarbonsäure-triäthylester verunreinigten Produkten reinen Ketendicarbonester zu isolieren.

Erst am Schlusse der Arbeit konnten wir auf Grund der Erfahrungen beim Zersetzen der andern Diazoverbindungen zeigen, daß sich auch dieses Keten nach der neuen Methode bei Gegenwart von Platin weniger mühsam und in viel besserer Ausbeute gewinnen läßt, wobei Tricarbonsäureester nur in geringen Mengen auftritt.

Der Ketendicarbonester ist äußerst empfindlich gegen Feuchtigkeit, weit mehr als die früher bekannten Ketene, und geht dabei — infolge Unbeständigkeit der primären Methantricarbondiäthylestersäure — in Malonester über, so daß auch dieser meist als geringe Verunreinigung auftritt. Beim Arbeiten ist also auf peinliches Trocknen der Gefäße zu achten. Da der Ketendicarbonester gegen Sauerstoff sehr beständig ist, so ist Ausschluß von Luft beim Arbeiten dagegen nicht nötig.

Beim Zersetzen von rohem Diazoester, gewonnen aus 175 g Diazoessigester + 140 g Oxalestersäurechlorid, der nicht vom Chloressigester befreit wurde, durch Eintropfen in einen auf ca. 250° erhitzten Fraktionierkolben, und zwar so langsam, daß der Druck nicht über ca. 20 mm steigt, wurde ein braunes Destillat erhalten, das sich durch oftmaliges Destillieren im Ladenburg-Claisen-Kolben in seine Bestandteile zerlegen ließ. Der Malonester befindet sich im Vorlaufe in den bei ca. 110° bei 12 mm siedenden Anteilen, es wurde ca. 1 g durch öftere Destillation isoliert und als Anilid charakterisiert.

Die höher bei 130—135° siedenden Anteile bestehen aus Methantricarbonester. Nach wiederholter Destillation erstarrt der Ester zu Krystallen, die mit Methantricarbonester identisch sind. Schmp. 30° (Sdp. 134—135°, 11 mm).

Zur Charakterisierung wurde derselbe in das Trianilid durch längeres Kochen mit überschüssigem Anilin verwandelt. Schmp. 232—234° aus Eisessig.

0.1627 g Sbst.: 16.4 ccm N (18°, 724 mm).

$C_{22}H_{19}O_3N_3$. Ber. N 11.2. Gef. N 11.26.

Der Ketendicarbonester ist im Mittellauf enthalten und ist eine farblose Flüssigkeit, die in reinem Zustand bei 115—116° bei 11 mm siedet.

0.1504 g Sbst.: 0.2826 g CO_2, 0.0801 g H_2O. — 0.1656 g Sbst.: 0.3114 g CO_2, 0.0836 g H_2O. — 0.1645 g Sbst. in 13.75 g Benzol: $T_1—T_2$ 0.292°. — 0.1970 g Sbst. in 13.64 g Benzol: $T_1—T_2$ 0.347°.

$C_8H_{10}O_5$. Ber. C 51.58, H 5.42, Mol.-Gew. 186.
Gef. » 51.24, 51.28, » 5.96, 5.65, » 205, 208.

Aus ganz reinem Ketendicarbonester wurden 21 g (d. h. ca. 15 % Ausbeute) isoliert; daneben resultierten 30 g mäßig reines Produkt, so daß die Ausbeute an rohem Keten ca. 35 % beträgt. 31 g wenig Keten enthaltender Vor- und Nachlauf wurde gesondert gesammelt.

Durch Zersetzen des rohen Diazoketobernsteinsäureesters in kochendem Xylol mit Platin wurden 54 % an Keten und nur geringe Mengen Methantricarbonester gewonnen. Die Ausbeute kann wohl weiter verbessert werden, wenn man destillierten Diazoester zersetzt. Die weitere Beschreibung des Ketens erfolgt an anderer Stelle.

Zersetzung des Oxalyl-bis-diazoessigsäure-methylesters.

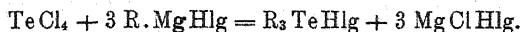
Wie die quantitativen Messungen zeigten, werden beim Kochen in Xylol 2 Mol. Stickstoff abgespalten. Aus der roten Xylollösung wurde nach Absaugen des Lösungsmittels ein Harz erhalten, das im absoluten Vakuum nicht zu destillieren war.

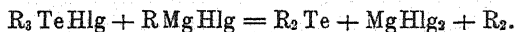
---

264. Karl Lederer: Über *o*- und *p*-Tri-phenetyl-telluroniumsalze.

(Eingegangen am 9. Oktober 1916.)

Triaryl-telluroniumsalze habe ich bereits in größerer Zahl dargestellt: sie werden bei der Einwirkung von Grignard-Lösungen auf Tellurtetrachlorid erhalten[1]):

$$TeCl_4 + 3\,R.MgHlg = R_3TeHlg + 3\,MgClHlg.$$

Als Nebenprodukte wurden Dikohlenwasserstoffe und Telluride erhalten, denn die Grignard-Lösung wirkt auf die entstandenen Triaryl-telluroniumsalze reduzierend, und diesem Umstande hat man ihre Entstehung zuzuschreiben:

$$R_3TeHlg + RMgHlg = R_2Te + MgHlg_2 + R_2.$$

Ich habe diese Arbeit fortgesetzt, veröffentliche aber jetzt schon die Resultate, weil ich an der Fortsetzung meiner Arbeiten durch meine Einberufung verhindert bin. Bei der Einwirkung von *p*- und *o*-Phenetyl-magnesiumbromid auf Tellurtetrachlorid erhält man die Triphenetyl-telluroniumchloride resp. -bromide, welche zur Reinigung in die schwerlöslichen Jodide verwandelt

---

[1]) B. 44, 2287—2292 [1911]; B. 49, 1385—1389 [1916].

wurden. Durch Kochen der Jodide in wäßriger Lösung mit Silberbromid gewinnt man dann die reinen Bromide. Versetzt man die wäßrige Lösung der Bromide mit Pikrinsäure, so erhält man die schwer löslichen Pikrate.

Tri-*p*-phenetyl-telluroniumjodid, $(p\text{-}C_2H_5O.C_6H_4)_3TeJ$.

37.3 g *p*-Brom-phenetol (5 Mol.) und 4.6 g Magnesium (5 Mol.) wurden wie üblich in Reaktion gebracht, zu 10 g in 250 ccm absolutem Äther gelöstem Tellurtetrachlorid (1 Mol.) gegossen und gut durchgerührt. Die Lösung wird sofort unter Kühlung mit 25 ccm Eiswasser zersetzt, der Niederschlag abgesaugt, zuerst mit Alkohol und dann mit Chloroform extrahiert. Der nach dem Verdampfen verbleibende Rückstand wurde in Wasser gelöst und diese heiße Lösung mit Kaliumjodid versetzt. Das Jodid scheidet sich in Form eines weißen amorphen Niederschlages aus, der mit Wasser gewaschen und dann getrocknet wird. Dies so erhaltene Jodid schmilzt zwischen 208° und 209° unter vorhergehendem Sintern von 205° ab. Die Ausbeute betrug 10.5 g.

Das Jodid ist in Wasser äußerst schwer löslich, löst sich aber leicht in siedendem Alkohol; in Chloroform ist es bereits bei gewöhnlicher Temperatur spielend leicht löslich, in Äther dagegen unlöslich. Aus Alkohol krystallisiert das Jodid in Form von Nadeln, die unter dem Mikroskop als rhombische Säulen erscheinen. Dieses so umkrystallisierte Jodid schmilzt gleichfalls zwischen 208° und 209° unter vorhergehendem Sintern von 205° ab.

I. 0.1604 g Sbst.: 0.0628 g AgJ. — II. 0.1636 g Sbst.: 0.0637 g AgJ.
$C_{24}H_{27}O_3TeJ$. Ber. J 20.56. Gef. J 21.16, 21.05.

I. war die durch Fällung erhaltene, II. die aus Alkohol umkrystallisierte Substanz.

Das Bromid wurde durch Kochen der wäßrigen Lösung des Jodides mit Silberbromid gewonnen. Beim Erkalten der wäßrigen Lösung scheidet es sich in Form von Nadeln aus, die bei 218° schmelzen und von 215° ab sintern. Das Bromid ist in Wasser schwer löslich, in Chloroform bereits in der Kälte spielend leicht löslich und in Äther unlöslich; in Alkohol löst es sich beim Erwärmen. Wird das aus Wasser krystallisierte Produkt in Alkohol gelöst und diese Lösung mit Äther bis zur Trübung versetzt, so krystallisiert das Bromid in Form von Nadeln, die bei 216° sintern und bei 218° schmelzen.

0.1700 g Sbst.: 0.0572 g AgBr.
$C_{24}H_{27}O_3TeBr$. Ber. Br 14.02. Gef. Br 14.32.

Das Pikrat wurde beim Versetzen einer wäßrigen Lösung des Bromides mit Pikrinsäure erhalten. Es bleibt zunächst in der wäßrigen Lösung suspendiert, scheidet sich aber beim Kochen körnig aus. Das Rohprodukt schmilzt zwischen 174° und 175° unter vorhergehendem Sintern von 168° ab.

Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man das Pikrat in Form länglicher rhombischer Plättchen, die zwischen 178° und 179° unter vorhergehendem Sintern von 173° ab schmelzen.

0.1634 g Sbst.: 0.3032 g CO_2, 0.0594 g H_2O.

$C_{30}H_{29}O_{10}TeN_3$. Ber. C 50.10, H 4.03.

Gef. » 50.60, » 4.03.

Tri-*o*-phenetyl-telluroniumjodid, $(o\text{-}C_2H_5O.C_6H_4)_3TeJ$.

Das Jodid wurde genau so wie die entsprechende *para*-Verbindung dargestellt. Die Ausbeute aus 10 g Tellurtetrachlorid betrug fast 10 g. Es krystallisiert aus Wasser in Form von Nadeln, die zwischen 224° und 225° schmelzen und von 220° ab sintern. In Chloroform ist das Jodid bereits bei gewöhnlicher Temperatur spielend leicht löslich, in Alkohol löst es sich leicht beim Erwärmen, in Wasser dagegen ziemlich schwer. Wird das Jodid in Alkohol gelöst und mit absolutem Äther bis zur Trübung versetzt, so erhält man es in Form schöner weißer Nadeln, die zwischen 226° und 227° schmelzen. Bei 224° beginnt die Substanz zu sintern.

0.1699 g Sbst.: 0.0642 g AgJ.

$C_{24}H_{27}O_3TeJ$. Ber. J 20.56. Gef. J 20.43.

Das Bromid wurde durch Kochen der wäßrigen Lösung des Jodides mit Silberbromid erhalten. Aus einer ziemlich konzentrierten wäßrigen Lösung scheidet es sich in Form mono- oder trikliner Säulen aus. Sollte es nicht krystallisieren, so versetzt man die wäßrige Lösung mit Kaliumbromid und löst den entstandenen Niederschlag durch Kochen. Aus Wasser umkrystallisiert, schmilzt das Bromid zwischen 202° und 203° unter vorhergehendem Sintern von 199° ab. Es ist in Chloroform bereits in der Kälte spielend leicht löslich und löst sich leicht in Alkohol beim Erhitzen. Wird das Bromid in Alkohol gelöst und mit Äther bis zur Trübung versetzt, so erhält man es in Form von Nadeln, die zwischen 202° und 203° unter vorhergehendem Sintern von 200° ab schmelzen.

0.1705 g Sbst.: 0.0566 g AgBr.

$C_{24}H_{27}O_3TeBr$. Ber. Br 14.02. Gef. Br 14.13.

Das Pikrat wurde beim Versetzen einer wäßrigen Lösung des Bromids mit Pikrinsäure in Form eines gelben, sich schwer absetzenden Niederschlages erhalten. Das Rohprodukt schmilzt zwischen 163° und 164° unter vorhergehendem Sintern von 160° ab; aus Alkohol krystallisiert das Pikrat in Form von Würfeln; Durchdringungszwillinge wurden öfters beobachtet. Das umkrystallisierte Produkt schmilzt zwischen 164° und 165°, von 161° ab sintert es.

0.1546 g Sbst.: 0.2817 g CO_2, 0.0574 g H_2O.

$C_{30}H_{29}O_{10}TeN_3$. Ber. C 50.10, H 4.03.

Gef. » 49.69, » 4.15.

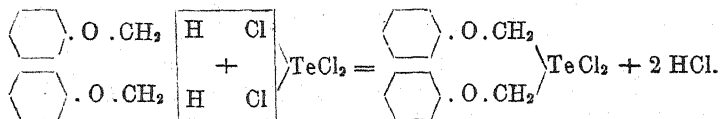
Brüssel, am 7. Oktober 1916.

265. Karl Lederer: Über *o*-Phenetyl-tellurverbindungen.

(Eingegangen am 9. Oktober 1916.)

Rust[1]) hat bei der Einwirkung von Anisol und Phenetol auf Tellurtetrachlorid Di-anisyl- resp. Di-phenetyl-telluroniumdichloride erhalten. Nach Rohrbaech[2]), der die Arbeiten Rusts fortgesetzt hat, gewinnt man bei der Einwirkung von Anisol auf Tellurtetrachlorid das Di-*p*-anisyl-telluroniumdichlorid, $(CH_3O.C_6H_4)_2TeCl_2$.

Eine analoge Verbindung soll nach Rohrbaech bei der Einwirkung von Tellurtetrachlorid auf Phenetol entstehen. Ich habe vor einiger Zeit[3]) darauf hingewiesen, daß die Angaben Rohrbaechs nicht zutreffend sind, und die Vermutung ausgesprochen, daß sich bei der Einwirkung von Tellurtetrachlorid auf Anisol Methylenverbindungen bilden:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.O.CH_2 \; \boxed{H \quad Cl} \\ \qquad\qquad\quad + \\ C_6H_5.O.CH_2 \; \boxed{H \quad Cl} \end{array} \Big\rangle TeCl_2 = \begin{array}{l} C_6H_4.O.CH_2 \\ C_6H_4.O.CH_2 \end{array} \Big\rangle TeCl_2 + 2\,HCl.$$

Begründet habe ich diese Annahme mit der Tatsache, daß man bei der Einwirkung von Jodmethyl auf das von Rohrbaech dargestellte »Dianisoltellurid« zu einem Anisyl-dimethyl-telluroniumjodid gelangt. Später habe ich das Di-*p*-anisyltellurid sowie Derivate desselben dargestellt und ermittelt, daß dieselben mit den von Rust und Rohrbaech beschriebenen Verbindungen nicht identisch sind. Bei der Einwirkung von Tellurtetrachlorid auf Phenetol darf man wohl analoge Äthylen- oder Äthylidenverbindungen erwarten.

Bei der Einwirkung von Tellurtetrachlorid auf Anisol resp. Phenetol waren *para*-substituierte Verbindungen zu erwarten; es lag aber auch die Möglichkeit vor, zu *ortho*-substituierten Verbindungen zu gelangen.

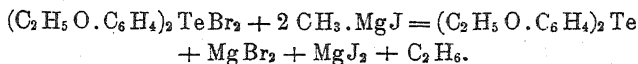
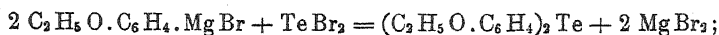
Was nun die Phenetol-Verbindungen anbetrifft, so habe ich das Di-*p*-phenetyltellurid und Derivate desselben dargestellt und gefunden, daß dieselben nicht mit den von Rohrbaech und Rust beschriebenen Phenetol-Verbindungen identisch sind; ich hoffe, demnächst die Resultate dieser Untersuchung veröffentlichen zu können. Inzwischen habe ich auch das Di-*o*-phenetyltellurid sowie Derivate desselben dargestellt; auch diese Verbindungen sind mit den von Rust und Rohrbaech beschriebenen Körpern nicht identisch.

---

[1]) B. **30**, 2828—2834 [1897]. [2]) A. **315**, 9—18 [1901].
[3]) B. **48**, 2049—2054 [1915].

Das Di-*o*-phenetyltellurid wurde bei der Einwirkung von Telluridbromid auf *o*-Phenetylmagnesiumbromid erhalten und zur Reinigung in das Dibromid übergeführt; letzteres wurde dann mittels Methylmagnesiumjodids zum Tellurid reduziert:

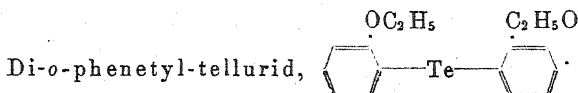
$$2\,C_2H_5O.C_6H_4.MgBr + TeBr_2 = (C_2H_5O.C_6H_4)_2Te + 2\,MgBr_2;$$

$$(C_2H_5O.C_6H_4)_2TeBr_2 + 2\,CH_3.MgJ = (C_2H_5O.C_6H_4)_2Te + MgBr_2 + MgJ_2 + C_2H_6.$$

Das Tellurid vereinigt sich mit Chlor, Brom und Jod zu gut krystallisierenden Verbindungen, die sehr schwer verbrennbar sind. Das Dibromid geht mit Ammoniak in das Oxyd, $(C_2H_5O.C_6H_4)_2TeO$ über.

Mit Jodmethyl vereinigt sich das Tellurid zu einer gut krystallisierenden Verbindung, dem Di-*o*-phenetyl-methyl-telluronium-jodid, $(C_2H_5O.C_6H_4)_2Te(CH_3).J$.

Mit den drei Quecksilberhalogeniden verbindet sich das Tellurid zu gut krystallisierenden Doppelsalzen.

Experimenteller Teil.

Di-*o*-phenetyl-tellurid, $C_6H_4(OC_2H_5)$—Te—$C_6H_4(OC_2H_5)$.

In eine aus 105 g *o*-Brom-phenetol (2.5 Mol.), 12.95 g Magnesium (2.5 Mol.) und ungefähr 500 ccm absolutem Äther bereitete Grignard-Lösung werden langsam 60 g Tellurdibromid (1 Mol.) eingetragen. Die Reaktion verläuft sehr stürmisch, das Dibromid geht zum größten Teil in Lösung. Nach 3-stündigem Kochen zersetzt man unter guter Kühlung mit Eiswasser, wäscht die ätherische Lösung mit Wasser und destilliert im Kohlensäurestrom den Äther, das gebildete Phenetol und event. noch vorhandenes Brom-phenetol ab. Der Rückstand wird mit 10 g Kupferpulver versetzt, 1 Stunde auf 260° (Außentemperatur) erhitzt und dann im Vakuum destilliert. Bei 20 mm geht zwischen 227° und 255° ein gelbliches Öl über, das aus einem Gemisch von Di-*o*-phenetyl und Di-*o*-tellurid besteht. Es wurde in Äther gelöst und mit Brom versetzt. Das Tellurid geht sofort in das Dibromid über, welches sich in Form eines gelben krystallinischen Niederschlages ausscheidet und abgesaugt wird. Die Ausbeute beträgt 37 g.

Das so erhaltene Dibromid erwies sich als rein; es wurde folgendermaßen zum Tellurid reduziert: 80.5 g Jodmethyl und 14.2 g Magnesium wurden in absolutem Äther wie üblich in Reaktion gebracht. Nachdem alles Magnesium gelöst ist, kocht man die ätherische Lösung noch 1 Stunde mit frischen Magnesiumspänen, um event. geringe Mengen Jodmethyl in Reaktion zu bringen, und trägt in diese Lösung

50 g Dibromid langsam ein. Das Dibromid reagiert lebhaft mit der Grignard-Lösung und geht sofort in Lösung.

Man kocht noch 2 Stunden gelinde im Wasserbade, zersetzt mit verdünnter Salzsäure, wäscht die ätherische Lösung mit Wasser und trocknet sie über Kali. Im Kohlensäurestrom destilliert man den Äther ab. Im Vakuum bei 18 mm destilliert dann zuerst ein geringer Vorlauf über, der nicht näher untersucht wurde. Zwischen 244° und 245.5° geht das Tellurid als schwach gelblich gefärbtes, dickflüssiges Öl über. Die Ausbeute beträgt nur 21 g. Wird das Tellurid in Eis gestellt, so wird es zähflüssig, erstarrt aber nicht.

0.2040 g Sbst.: 0.3900 g CO_2, 0.0840 g H_2O. — 0.4320 g Sbst.: 0.1500 g Te.

$C_{16}H_{18}O_2Te$. Ber. C 51.96, H 4.87, Te 34.50.
Gef. » 52.13, » 4.57, » 34.72.

Di-*o*-phenetyl-telluroniumdichlorid, $(o\text{-}C_2H_5O.C_6H_4)_2TeCl_2$.

Das Dichlorid wird durch Einleiten eines trocknen Chlorstromes in eine ätherische Lösung des Tellurides erhalten. Es scheidet sich aus der ätherischen Lösung sehr bald krystallinisch aus, wird abgesaugt und getrocknet. Das so erhaltene Dichlorid sintert von 160° ab und schmilzt zwischen 164° und 165°. Beim Verdampfen des Äthers werden weitere Mengen gewonnen. Das Dichlorid löst sich bereits bei gewöhnlicher Temperatur in Benzol, Toluol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff; beim Erwärmen löst es sich leicht auch in Kohlenstofftetrachlorid und Xylol; schwer ist es dagegen in Methyl- oder Äthylalkohol und noch viel schwerer in Benzin löslich. Aus einer konzentrierten Benzollösung krystallisiert es in Form von Säulen, aus einem Gemisch von Benzol und Benzin scheidet es sich in weniger gut ausgebildeten Krystallen aus. Das so umkrystallisierte Produkt schmilzt zwischen 163° und 164°, von 160° ab sintert es.

0.1902 g Sbst.: 0.1249 g AgCl.

$C_{16}H_{18}O_2TeCl_2$. Ber. Cl 16.09. Gef. Cl 16.25.

Di-*o*-phenetyl-telluroniumdibromid, $(o\text{-}C_2H_5O.C_6H_4)_2TeBr_2$.

Das Dibromid wird in Form kleiner, gelber Nädelchen erhalten, wenn man die ätherische Lösung des Tellurides unter Kühlung langsam mit Brom versetzt. Diese so erhaltene Substanz ist bereits analysenrein und schmilzt bei 183—184° unter vorhergehendem Sintern von 180° ab. Sie löst sich schon bei gewöhnlicher Temperatur in Benzol, Toluol, Xylol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff; in Kohlenstofftetrachlorid löst sich das Dibromid zum Teil bereits bei gewöhnlicher Temperatur, und gelindes Erwärmen genügt, um es vollständig in Lösung zu bringen. Das Bromid ist in Äthylalkohol sehr schwer

löslich, noch schwerer löst es sich in Methylalkohol, und in Benzin ist es so gut wie unlöslich. Zur Krystallisation wird es in Benzol gelöst und mit Benzin bis zur Krystallisation versetzt. Man erhält das Dibromid so in kleinen vierseitigen Säulen, die bei 180° sintern und zwischen 183° und 184° schmelzen. Die Analyse ergab, was die Brombestimmung anbetrifft, gut mit der Theorie übereinstimmende Werte, während die Kohlenstoffbestimmung infolge unvollständiger Verbrennung des Kohlenstoffes zu Kohlensäure zu niedrige Resultate lieferte.

0.1534 g Sbst.: 0.1925 g CO_2, 0.0447 g H_2O. — 0.1612 g Sbst.: 0.1155 g AgBr.

$C_{16}H_{18}O_2TeBr_2$. Ber. C 36.26, H 3.39, Br 30.21.
Gef. » 34.22, » 3.26, » 30.49.

Di-*o*-phenetyl-telluroniumdijodid, $(o\text{-}C_2H_5O.C_6H_4)_2TeJ_2$.

2 g Tellurid werden in Äther gelöst und in diese Lösung 1.5 g in Äther gelöstes Jod gegossen. Es bildet sich sofort ein tief rotbrauner, krystallinischer Niederschlag. Unter dem Mikroskop betrachtet, erscheint er in Form feiner, verfilzter Nadeln. Das Rohprodukt schmilzt zwischen 213° und 214°, von 209° ab sintert es. Das Jodid ist in Chloroform und in Schwefelkohlenstoff bereits in der Kälte spielend leicht löslich; in Benzol, Toluol und in Xylol löst es sich ebenfalls schon bei gewöhnlicher Temperatur (eventuell genügt leichtes Erwärmen, um es sofort in Lösung zu bringen); in Kohlenstofftetrachlorid löst sich das Dijodid erst beim Erwärmen, und in Benzin, Methyl- und in Äthylalkohol ist es nur sehr wenig löslich. Zum Umkrystallisieren wird es in Benzol gelöst und bis zur Krystallisation mit Alkohol versetzt. Aus diesem Gemisch scheidet es sich in Form von Nadeln von tief rotbrauner Farbe mit bläulichem Schimmer aus. Unter dem Mikroskop sieht man vierseitige, schief abgeschnittene Säulen. Bei langsamer Krystallisation erhält man das Jodid in Form rhombischer Täfelchen. Das umkrystallisierte Jodid schmilzt zwischen 214° und 215°, unter vorhergehendem Sintern von 212° ab. Auch hier ergab die Elementaranalyse keine mit der Theorie gut übereinstimmenden Resultate. Die Substanz ist analysenrein und die unbefriedigenden Kohlenstoffwerte sind nur dem Umstande zu verdanken, daß die Substanz nicht vollständig verbrennt.

0.1617 g Sbst.: 0.1221 g AgJ.

$C_{16}H_{18}O_2TeJ_2$. Ber. J 40.73. Gef. J 40.82.

Di-*o*-phenetyl-telluroniumoxyd, $(o\text{-}C_2H_5O.C_6H_4)_2TeO$.

Fein pulverisiertes Dibromid wurde mit konzentriertem Ammoniak übergossen und auf einem gut siedenden Wasserbade so lange

erwärmt, bis das gelbe Pulver sich in ein weißes Pulver verwandelt hatte. Nach dem Erkalten wurde das weiße Pulver abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet. Das Rohprodukt schmilzt zwischen 203° und 204°, von 200° ab sintert es. Das Oxyd löst sich spielend leicht bei gewöhnlicher Temperatur in Chloroform, in Methyl- und in Äthylalkohol, es löst sich leicht beim Erwärmen in Benzol, Toluol, Xylol und in Schwefelkohlenstoff, es löst sich sehr schwer in Kohlenstofftetrachlorid und ist in Benzin unlöslich. Das Oxyd wurde aus Toluol umkrystallisiert. Dasselbe scheidet sich aus Toluol beim Erkalten in Form kurzer Nadeln aus, die, im Vakuum getrocknet, bei 202° sintern und zwischen 205° und 206° schmelzen. Das Umkrystallisieren aus Toluol ist mit großen Verlusten verbunden. Vor allem muß man möglichst Luftzutritt vermeiden. Das Oxyd scheint sich weiter zum Telluron zu oxydieren. Eine ähnliche Beobachtung habe ich bereits beim Di-*p*-anisyl-telluroniumoxyd[1]) gemacht.

0.1664 g Sbst.: 0.3020 g CO_2, 0.0674 g H_2O.

$C_{16}H_{18}O_2TeO$. Ber. C 49.80, H 4.66.

Gef. » 49.49, » 4.50.

Quecksilberchlorid-Doppelsalz des Di-*o*-phenetyl-tellurids, $(o\text{-}C_2H_5O.C_6H_4)_2Te,HgCl_2$.

Dieses Doppelsalz entsteht, wenn man eine wäßrige Lösung von Quecksilberchlorid mit einer ätherischen Lösung des Tellurids gut durchschüttelt. Das Doppelsalz wurde so in Form eines weißen, rasch erstarrenden Harzes erhalten. In Alkohol löst es sich nur in geringer Menge und krystallisiert daraus in Form weißer Säulen. Unter dem Mikroskop betrachtet, erscheint die Substanz in Form prismatischer Säulen. In Eisessig löst sich das Doppelsalz leichter und krystallisiert gleichfalls in Form prismatischer Säulen wieder aus. Die aus Eisessig umkrystallisierte Substanz schmilzt zwischen 170° und 171° und sintert von 167° ab. Die aus Alkohol umkrystallisierte Substanz schmilzt zwischen 174° und 175°, unter vorhergehendem Sintern von 170° ab.

Zur Darstellung des Doppelsalzes eignet sich besser folgendes Verfahren: 3 g Quecksilberchlorid werden in Alkohol gelöst und in diese Lösung 1.5 g in Alkohol gelöstes Tellurid gegossen. Die beiden Lösungen müssen heiß vereinigt werden. Falls sich die alkoholische Lösung sofort trüben sollte, so erhitzt man dieselbe und bringt den eventuell sich bildenden Niederschlag durch Zusatz neuer Mengen Alkohol und Erwärmen leicht in Lösung. Beim Erkalten krystallisiert das Doppelsalz in reiner Form aus. Das so erhaltene

[1]) B. 49, 1080 [1916].

Produkt schmilzt zwischen 174° und 175° unter vorhergehendem Sintern von 169° ab.

0.6846 g Sbst.: 0.0851 g AgCl. — 0.1780 g Sbst.: 0.0825 g AgCl.

$C_{16}H_{18}O_2TeHgCl_2$. Ber. Cl 11.07. Gef. Cl 11.40, 11.47.

Quecksilberbromid-Doppelsalz. — 1.5 g Tellurid werden in Alkohol gelöst und zu 3 g in Alkohol gelöstem Quecksilberbromid gegossen. Es bildet sich ein weißer Niederschlag, der beim Erwärmen, eventuell auf Zusatz neuer Mengen Alkohol, in Lösung geht. Beim Erkalten scheidet sich das Doppelsalz krystallinisch aus; unter dem Mikroskop sieht man jedoch keine charakteristischen Gebilde. Dieses Doppelsalz schmilzt zwischen 162° und 163°, von 158° ab sintert es. Der Schmelzpunkt ist abhängig von der Schnelligkeit des Erhitzens. In Eisessig ist dieses Doppelsalz schwer löslich und scheidet sich beim Erkalten krystallinisch aus. Auch hier sind keine charakteristischen Krystallformen zu erkennen. Die so umkrystallisierte Substanz schmilzt zwischen 160° und 161°, von 158° ab sintert sie. Die aus Alkohol umkrystallisierte Substanz wurde analysiert.

0.1694 g Sbst.: 0.0894 g AgBr.

$C_{16}H_{18}O_2TeHgBr_2$. Ber. Br 21.93. Gef. Br 22.46.

Quecksilberjodid-Doppelsalz. — 1.5 g in Alkohol gelöstes Tellurid werden zu 3 g in Alkohol gelöstem Quecksilberjodid gegossen. Das Jodid scheidet sich beim Erkalten zuerst in Form eines gelben, erstarrenden Öles aus, später in Form eines gelben amorphen Pulvers. Dieses so erhaltene Doppelsalz wurde nochmals in Alkohol gelöst. Beim Erkalten scheidet es sich bei nicht genügenden Mengen Alkohol zuerst als erstarrendes Öl aus, später in Form eines amorphen Pulvers. Bei mäßig raschem Erhitzen sintert das Jodid bei 65°, es schrumpft beim weiteren Erhitzen allmählich zusammen und wird ölig. Gegen 90° hat sich ein klares, gelbes Öl gebildet. Niedrigere Schmelzpunkte wurden bei dem erstarrenden Öl beobachtet. Dasselbe sintert schon bei 61°.

0.2040 g Sbst.: 0.1170 g AgJ.

$C_{16}H_{18}O_2TeHgJ_2$. Ber. J 30.84. Gef. J 31.00.

Di-*o*-phenetyl-methyl-telluroniumjodid, $(o\text{-}C_2H_5O.C_6H_4)_2Te(CH_3)J$.

Dieses Jodid wird, wenn man das Tellurid in Jodmethyl löst und diese Lösung während einiger Minuten zum Sieden erhitzt, als weißes, krystallinisches Pulver erhalten. Letzteres wird vom Jodmethyl getrennt und einige Stunden mit absolutem Äther überdeckt stehen gelassen. Das so gebildete Jodid schmilzt zwischen 135° und 136° unter Aufschäumen, bei 133° tritt leichtes Sintern ein. In Chloroform ist es sehr leicht löslich; auf Zusatz von absolutem Äther scheidet es sich krystallinisch wieder aus und hat dann denselben Schmelzpunkt, wie das Rohprodukt. In heißem Wasser löst sich das Jodid

schwer und krystallisiert beim Erkalten in Form mono- oder trikliner Säulen. Das so umkrystallisierte Jodid schmilzt zwischen 138° und 140° unter Aufschäumen, bei 184° tritt leichtes Sintern ein.

0.1746 g Sbst.: 0.0816 g AgJ.

$C_{17}H_{21}TeJO_2$. Ber. J 24.82. Gef. J 25.25.

Brüssel, am 2. Oktober 1916.

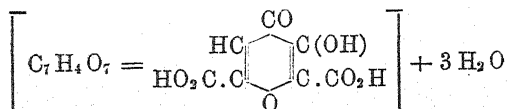
---

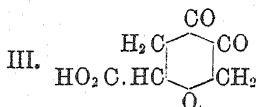
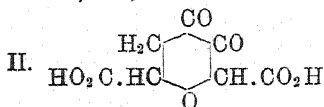
266. W. Borsche: Über die Konstitution der Mekonsäure.

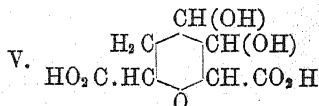
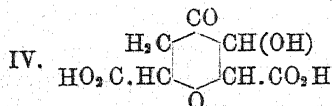
[Aus dem Allgemeinen chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 9. Oktober 1916.)

Unter den Verbindungen, die gegenwärtig zur γ-Pyrongruppe gerechnet werden, ist besonders bequem zugänglich die Mekonsäure, $C_7H_{10}O_{10}$, die bei der technischen Darstellung der Opiumalkaloide als Nebenprodukt gewonnen und als β-Oxy-γ-pyron-α,α'-dicarbonsäure

$$\left[C_7H_4O_7 = \begin{array}{c} \mathrm{CO} \\ \mathrm{HC} \quad\quad \mathrm{C(OH)} \\ \mathrm{HO_2C.C} \quad\quad \mathrm{C.CO_2H} \\ \mathrm{O} \end{array} \right] + 3\,H_2O$$

betrachtet wird. Als solche sollte sie wie andere γ-Pyrone[1]) bei der katalytischen Hydrierung Derivate des Pentamethylenoxyds ergeben, und zwar, je nachdem sie ein, zwei oder drei Moleküle Wasserstoff aufnimmt, β,γ-Diketo-pentamethylenoxyd-α,α'-dicarbonsäure (II.) bezw. deren CO_2-Abspaltungsprodukt (»Dihydrokomensäure«, III.):

$$\text{II.}\ \begin{array}{c} \mathrm{CO} \\ \mathrm{H_2C} \quad\quad \mathrm{CO} \\ \mathrm{HO_2C.HC} \quad\quad \mathrm{CH.CO_2H} \\ \mathrm{O} \end{array} \qquad \text{III.}\ \begin{array}{c} \mathrm{CO} \\ \mathrm{H_2C} \quad\quad \mathrm{CO} \\ \mathrm{HO_2C.HC} \quad\quad \mathrm{CH_2} \\ \mathrm{O} \end{array}$$

oder β-Oxy-γ-keto-pentamethylenoxyd-α, α'-dicarbonsäure (»Tetrahydro-mekonsäure«, IV.):

$$\text{IV.}\ \begin{array}{c} \mathrm{CO} \\ \mathrm{H_2C} \quad\quad \mathrm{CH(OH)} \\ \mathrm{HO_2C.HC} \quad\quad \mathrm{CH.CO_2H} \\ \mathrm{O} \end{array} \qquad \text{V.}\ \begin{array}{c} \mathrm{CH(OH)} \\ \mathrm{H_2C} \quad\quad \mathrm{CH(OH)} \\ \mathrm{HO_2C.HC} \quad\quad \mathrm{CH.CO_2H} \\ \mathrm{O} \end{array}$$

oder β,γ-Dioxy-pentamethylenoxyd-α,α'-dicarbonsäure (»Hexahydro-mekonsäure«, V.). Das ist aber nicht der Fall, vielmehr

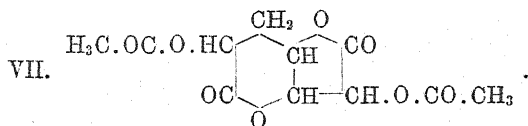
---

[1]) B. 48, 682 [1915].

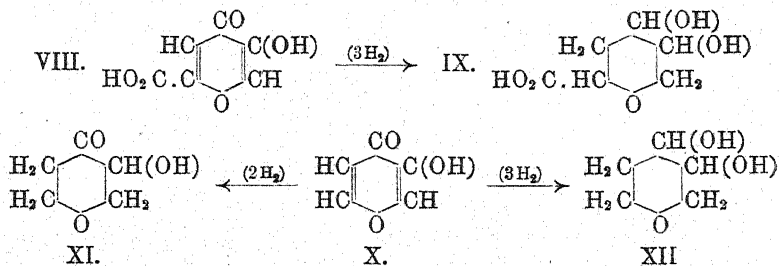
wird sie dabei, wie ich gefunden habe, in der Hauptsache in eine zweibasische Säure, $C_7H_{12}O_8$, verwandelt, die nach ihrer Zusammensetzung und ihrem Verhalten als Verbindung mit offener Kohlenstoffkette, als 1.2.3.5-Tetraoxy-pimelinsäure (VI.):

VI. $HO_2C.CH(OH).CH(OH).CH(OH).CH_2.CH(OH).CO_2H$

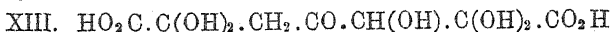
angesprochen werden muß. Denn sie liefert in neutraler Lösung ein Silbersalz $C_7H_{10}O_8Ag_2$, und wird durch Kochen mit Essigsäureanhydrid + Schwefelsäure wie Mannozuckersäure[1]) zum Diacetylderivat $C_{11}H_{12}O_8$ eines gesättigten Dioxy-dilactons $C_7H_8O_6$, anhydrisiert, dem nur folgende Konstitutionsformel (VII.) zukommen kann:

```
                         CH2  O
VII.   H3C.OC.O.HC/‾‾‾‾‾‾\CH/‾‾\CO
                  |        |     |
                OC\______/CH————CH.O.CO.CH3 .
                      O
```

Dieser Übergang von Mekonsäure in Tetraoxy-pimelinsäure kann in zweifacher Weise gedeutet werden. Entweder ist der γ-Pyronring, der zurzeit im Mekonsäure-Molekül angenommen wird, bei der Reduktion durch Hydrolyse geöffnet worden, oder er ist von vornherein nicht darin vorhanden gewesen. Um zwischen beiden Möglichkeiten zu entscheiden, habe ich zunächst zwei Verbindungen, die der Mekonsäure nahe verwandt sind, aber sicher den γ-Pyronring enthalten, Komensäure, $C_6H_4O_5$ (VIII.) und Pyro-mekonsäure, $C_5H_4O_3$ (X.) unter denselben Bedingungen wie Mekonsäure katalytisch reduziert. In beiden blieb der Pyronring unversehrt. Sie wurden, wie nach den früheren Beobachtungen zu erwarten war, in β,γ-Dioxy-pentamethylenoxyd-α'-carbonsäure (»Hexahydro-komensäure«, IX.) und in ein Gemisch von wenig β-Keto-γ-oxy- und viel β,γ-Dioxy-pentamethylenoxyd (»Tetra-« und »Hexa-hydro-pyromekonsäure«, XI. bezw. XII.) übergeführt:

```
               CO                                    CH(OH)
VIII.     HC/‾‾‾‾\C(OH)    (3H2)      IX.      H2C/‾‾‾‾\CH(OH)
     HO2C.C\____/CH      ———————>       HO2C.HC\____/CH2
               O                                     O

     CO                      CO                       CH(OH)
H2C/‾‾‾‾\CH(OH)   (2H2)  HC/‾‾‾‾\C(OH)   (3H2)   H2C/‾‾‾‾\CH(OH)
H2C\____/CH2     <—————  HC\____/CH     —————>   H2C\____/CH2
     O                       O                        O
    XI.                      X.                      XII
```

[1]) Kiliani, B. 22, 524 [1889].

Ich kann es unter diesen Umständen nicht für besonders wahrscheinlich halten, daß der Pyronring erst bei der Reduktion der Mekonsäure gesprengt wird, und möchte sie deshalb lieber ebenso wie Tetraoxy-pimelinsäure als aliphatische Verbindung, als Dihydrat der Oxy-aceton-dioxalsäure (XIII.):

$$\text{XIII.} \quad HO_2C.C(OH)_2.CH_2.CO.CH(OH).C(OH)_2.CO_2H$$

formulieren. Versuche, um diese Auffassung weiter zu stützen, habe ich bereits in Angriff genommen; ich hoffe, in nicht allzuferner Zeit darüber berichten zu können.

Experimentelles.

I. Katalytische Reduktion der Mekonsäure.

Für die katalytische Reduktion der Mekonsäure hat sich nach öfterer Abänderung der Versuchsbedingungen schließlich folgende Arbeitsweise als vorteilhafteste erwiesen:

10 g Mekonsäure werden in 200 ccm 25-prozentigem Alkohol suspendiert und nach Zugabe von 8 ccm Gummi-arabicum- und 2 ccm $PdCl_2$-Lösung mit Wasserstoff geschüttelt, so lange noch etwas davon aufgenommen wird. Dabei geht die Mekonsäure allmählich in Lösung; die Wasserstoffabsorption verläuft regelmäßig und ziemlich lebhaft und ist gewöhnlich nach 15—20 Stunden völlig beendigt. Dann wird der Inhalt des Schüttelgefäßes bis zu beginnender Krystallisation auf dem Wasserbade eingeengt und erkalten gelassen. Am nächsten Tage hat sich am Boden der Schale eine zusammenhängende Kruste von 1.2.3.5-Tetraoxy-pimelinsäure abgesetzt. Sie kann durch wiederholtes Umkrystallisieren aus heißem Wasser leicht von mitgerissenem Palladium befreit werden und bildet in reinem Zustande weiße, rundliche Körnchen, die nach mehrtägigem Trocknen im evakuierten Exsiccator zwischen 210° und 215° unter lebhafter Zersetzung schmelzen; die Ausbeute daran beträgt 4—5 g.

0.1842 g Sbst.: 0.2530 g CO_2, 0.0928 g H_2O.

$C_7H_{12}O_8$. Ber. C 37.48, H 5.40.
Gef. » 37.46, » 5.64.

1.2.3.5-Tetraoxy-pimelinsäure reduziert weder Fehlingsche Lösung noch ammoniakalische Silberlösung. Durch zweistündiges Kochen mit der zwanzigfachen Menge 2-*n*. Schwefelsäure wird sie nicht merklich verändert, dagegen durch rauchende Salzsäure bei längerer Einwirkung vollkommen zersetzt, und zwar, da dabei reichlich Lävulinsäure entsteht, vermutlich folgendermaßen:

$$\begin{array}{l} \quad H_2C\text{---}CH(OH) \\ HO_2C.CH \quad CH.CH(OH).CO_2H \\ \quad (OH)\;(OH) \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} \qquad HC\text{===}CH \\ HO_2C.HC \quad C:CH.CO_2H \\ \qquad\quad \diagdown O \diagup \end{array}$$

$$\longrightarrow \begin{array}{l} \qquad HC\text{---}CH \\ HO_2C.C \quad C.CH_2.CO_2H \\ \qquad \diagdown O \diagup \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} \qquad H_2C\text{---}CH_2 \\ HO_2C.CO \quad CO.CH_2.CO_2H \\ \quad H \; OH \qquad H \; OH \end{array}$$

$$\longrightarrow \begin{array}{l} \quad H_2C\text{---}CH_2 \\ HO.CO \quad CO.CH_3 \end{array}$$

Zur Durchführung des Versuches wurden je 2 g Substanz mit 10 ccm 10-*n*. Salzsäure im Einschmelzrohr erhitzt. Bei 100° wurde das Ausgangsmaterial nach 7 Stunden größtenteils unverändert zurückgewonnen, bei 125° noch etwa ein Drittel davon, bei 145° war es nach dieser Zeit völlig verschwunden. Im Rohr herrschte ziemlich starker Druck. Es enthielt eine dunkelbraune Flüssigkeit, die mit Natriumcarbonat neutralisiert, von kohligen Zersetzungsprodukten abfiltriert und mit einer wäßrigen Lösung von 2 g Phenyl-carbaminsäure-hydrazid-Chlorhydrat nebst der erforderlichen Menge Natriumacetat versetzt wurde. Sie trübte sich sofort und schied bald braune Krystallflocken ab, die nach einigen Stunden abfiltriert und wiederholt aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wurden. So ergaben sie schließlich derbe, weiße Nadeln, die bei 185—186° unter Zersetzung schmolzen und sich glatt in Ammoniakwasser lösten. Ihre analytische Untersuchung führte auf die Bruttoformel $C_{12}H_{15}O_3N_3$ des Lävulinsäure-phenylcarbaminsäure-hydrazons:

$$H_5C_6.NH.CO.NH.N:C(CH_3).CH_2.CH_2.CO_2H.$$

Ein aus Lävulinsäure gewonnenes Kontrollpräparat davon stimmte in der Tat in seinen Eigenschaften völlig damit überein.

0.1732 g Sbst.: 0.3674 g CO_2, 0.0972 g H_2O. — 0.1540 g Sbst.: 23.0 ccm N (16°, 747 mm). — 0.1323 g Sbst. (aus Lävulinsäure): 0.2789 g CO_2, 0.0740 g H_2O.

$C_{12}H_{15}O_3N_3$	Ber.	C 57.78,	H 6.06,	N 16.90.
	Gef.	» 57.85, 57.50,	» 6.28, 6.25,	» 17.06.

1.2.3.5-Tetraoxy-pimelinsaures Silber fällt in weißen, feinen Flocken aus, wenn man eine mit Ammoniak neutralisierte wäßrige Lösung der Säure mit Silbernitratlösung versetzt. Es färbt sich am Licht langsam bräunlich und ist auch in kochendem Wasser nur sehr wenig löslich.

0.3293 g Sbst.: 0.1613 g Ag. — 0.2392 g Sbst.: 0.1172 g Ag.

$C_7H_{10}O_8Ag_2$. Ber. Ag 49.29. Gef. Ag 48.98, 49.00.

Diacetyl-tetraoxy-pimelinsäure-dilacton, $C_{11}H_{12}O_8$ (VII.).

2 g gut getrocknete Tetraoxy-pimelinsäure wurden mit 10 g Essigsäureanhydrid und 2 Tropfen Schwefelsäure etwa 20 Min. am Steig-

rohr gekocht. Dabei bildete sich eine klare, bräunliche Lösung, die beim Erkalten zu einem dünnen Brei farbloser Kryställchen erstarrte. Abgesaugt und mit wenig kaltem Äther ausgewaschen, wogen sie 1.8 g. Sie lösten sich in Alkohol spielend leicht schon in der Kälte, in Wasser und Aceton erst beim Erwärmen, schwer in Äther. Aus Aceton-Äther-Mischung 1:1 krystallisierten sie in tafelförmig ausgebildeten kleinen Prismen vom Schmp. 169—170°.

0.1504 g Sbst.: 0.2672 g CO_2, 0.0652 g H_2O.

$C_{11}H_{12}O_8$. Ber. C 48.51, H 4.45.
Gef. » 48.45, » 4.85.

Die wäßrige Lösung der Verbindung rötet blaues Lackmuspapier, entfärbt aber sodaalkalische Permanganatlösung erst bei längerem Aufbewahren der Probe.

Die Mutterlauge der rohen Tetraoxy-pimelinsäure hinterläßt beim Verdampfen einen zähflüssigen, braunen, nicht unzersetzt destillierbaren Sirup, der auch bei monatelangem Verweilen im Exsiccator nicht erstarrt, sondern nur noch etwas Tetraoxy-pimelinsäure abscheidet. Beim Verrühren mit Wasser (15 ccm auf den Rückstand aus 10 g Mekonsäure) bleibt diese ungelöst zurück. Das Filtrat davon reduziert beim Erwärmen Fehlingsche Lösung und ammoniakalische Silberlösung kräftig und gibt mit Semicarbazid (3 g Chlorhydrat und 3 g Natriumacetat in 10 ccm Wasser) nach einiger Zeit eine zusammenhängende Kruste gelblicher Krystallkörner, die sich durch häufiges Umkrystallisieren aus heißem Wasser völlig entfärben lassen und dann bei etwa 220° unter lebhaftem Aufschäumen schmelzen. Die Ausbeute daran beträgt kaum 0.5 g, ihre Zusammensetzung deutet auf das Disemicarbazon einer aliphatischen Oxy-diketonsäure, $C_6H_8O_5$ (vermutlich 1-Oxy-3.4-diketo-capronsäure, $HO_2C.CH(OH).CH_2.CO.CO.CH_3$):

0.1396 g Sbst.: 0.1800 g CO_2, 0.0676 g H_2O. — 0.1486 g Sbst.: 40.7 ccm N (20°, 743 mm).

$C_8H_{14}O_5N_6$. Ber. C 34.99, H 5.14, N 30.71.
Gef. » 35.16, » 5.42, » 30.57.

Irgend eine andere charakterisierbare Substanz habe ich aus dem Filtrat davon trotz vielfacher Versuche bisher nicht isolieren können.

II. Katalytische Reduktion der Komensäure.

Das Ausgangsmaterial für die folgenden Versuche gewann ich durch 3-stündiges Kochen von 25 g Mekonsäure mit 250 ccm Salzsäure vom spez. Gewicht 1.13 und einmaliges Umkrystallisieren der

rohen Komensäure aus 550 ccm siedenden Wassers. Ausbeute an reiner Säure etwa 80 % der Theorie; sie schmolz unter lebhafter Zersetzung bei 284° und wurde zu aller Sicherheit analysiert:

0.2006 g Sbst.: 0.3378 g CO_2, 0.0494 g H_2O.

$C_6H_4O_5$. Ber. C 46.14, H 2.59.
Gef. » 45.93, » 2.76.

10 g davon wurden möglichst feingepulvert unter denselben äußeren Bedingungen wie Mekonsäure katalytisch reduziert. Die Wasserstoffaufnahme erfolgte schnell und gleichmäßig und erforderte etwa anderthalb Tage zu ihrer Vollendung, während deren das Ausgangsmaterial nach und nach vollkommen in Lösung ging. Beim Verdampfen hinterließ letztere einen in Palladium-freiem Zustande schwach gelb gefärbten Sirup, der beim Aufbewahren langsam zu einer öldurchtränkten harten Krystallmasse erstarrte. Das Öl wurde durch Anrühren mit etwas Wasser und scharfes Absaugen so gut wie möglich entfernt und die zurückbleibende rohe Hydro-komensäure (IX.) durch wiederholtes Umkrystallisieren aus wenig Wasser weiter gereinigt. Sie bildete schließlich harte, farblose Nadeln vom Schmp. 172°.

0.1487 g Sbst.: 0,2430 g CO_2, 0.0864 g H_2O.

$C_6H_{10}O_5$. Ber. C 44.42, H 6.22.
Gef. » 44.57, » 6.50.

Ein Versuch, Hexahydro-komensäure (0.8 g) ähnlich wie Tetraoxy-pimelinsäure durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure in Lävulinsäure zu verwandeln, blieb ohne greifbares Ergebnis.

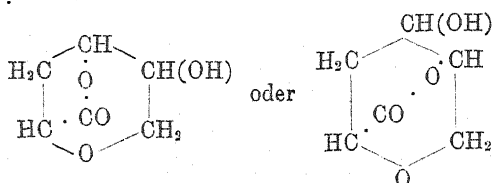
Weiter wurden 1.5 g reine Hydro-komensäure der Destillation unter vermindertem Druck (18 mm) unterworfen. Dabei entwich zunächst Wasserdampf, dann ging eine zähe, farblose Flüssigkeit über, die auch beim Impfen mit einem Hydro-komensäure-Kryställchen keine Neigung zu krystallisieren zeigte. Durch Lösen in trocknem Chloroform ließ sie sich von einer Kleinigkeit unveränderten Ausgangsmaterials befreien. Sie kochte nunmehr unter 18 mm fast ganz bei 205° und gab bei der Analyse auf die Formel $C_6H_8O_4$ stimmende Zahlen:

0.1590 g Sbst.: 0.2908 g CO_2, 0.0800 g H_2O.

$C_6H_8O_4$. Ber. C 49.98, H 5.60.
Gef. » 49.88, » 5.63.

In Wasser löste sie sich leicht. Die Lösung reagierte nur sehr schwach sauer. Sodaalkalische Permanganatlösung wurde dadurch ebensowenig entfärbt, wie eine verdünnte Löung von Brom in Chloroform durch die Chloroformlösung der neuen Substanz. Sie ist also

keine ungesättigte Säure, sondern ein gesättigtes Lacton von der Konstitution:

```
       CH                            CH(OH)
H2C    O     CH(OH)          H2C           .CH
       .                 oder          O
|      .       |              |     .        |
HC  .  CO     CH2             |  CO          |
    O                         HC.           CH2
                                     O
```

vielleicht auch ein Gemisch der beiden Isomeren.

III. Katalytische Reduktion der Pyro-mekonsäure.

Zur Darstellung der Pyro-mekonsäure[1]) wurde entwässerte Mekonsäure in Portionen von 25 g, mit der gleichen Menge Kupferpulver innig vermischt, in Glaskölbchen mit weitem Ablaufrohr, angeschmolzener Vorlage und darangesetztem weiten Steigrohr trocken destilliert. Ausbeute aus 100 g krystallisierter Mekonsäure etwa 20 g = 45 % der Theorie vom Schmp. 220—222°.

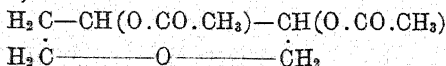
5 g davon wurden in 50 ccm Wasser gelöst, mit 3 ccm Gummi- und 1 ccm $PdCl_2$-Lösung versetzt und durch Schütteln in einer Wasserstoff-Atmosphäre reduziert.

Als die Wasserstoff-Aufnahme aufgehört hatte, wurde eine Probe der Flüssigkeit in einem Fraktionierkölbchen zum Sieden erhitzt. Da dabei nur reines Wasser überdestillierte, wurde die Gesamtmenge auf dem Wasserbad so weit wie möglich eingedampft. Dabei hinterblieb ein zähflüssiger, durch Palladium dunkelgefärbter Rückstand, der sich nur wenig in Äther, dagegen leicht in Chloroform löste. Er wurde mit letzterem aufgenommen und über Natriumsulfat getrocknet; danach destillierte er unter 25 mm um 160° als farblose, viscose Flüssigkeit, die nicht krystallisieren wollte. Bei der Analyse lieferte sie Werte, die auf ein Gemisch von viel Hexa- mit wenig Tetrahydro-pyromekonsäure (XII. und XI.) hindeuteten.

0.2420 g Sbst.: 0.4560 g CO_2, 0.1778 g H_2O.

$C_5H_8O_3$. Ber. C 51.72, H 6.79.
$C_5H_{10}O_3$. » » 50.81, » 8.53.
Gef. » 51.39, » 8.22.

Eine unmittelbare Trennung beider Verbindungen erwies sich bei der geringen Substanzmenge, über die ich verfügte, als undurchführbar. Es gelang aber, die Hexahydroverbindung als Diacetylderivat,

$$\begin{array}{l} H_2C—CH(O.CO.CH_3)—CH(O.CO.CH_3) \\ H_2C————O————CH_2 \end{array},$$

[1]) Siehe dazu auch Ost, J. pr. [2] 19, 177 [1879].

in reinem Zustande abzuscheiden und die Gegenwart der Tetrahydroverbindung im Rohprodukt mit Hilfe von Phenyl-carbaminsäure-hydrazid nachzuweisen.

Diacetyl-β,γ-dioxy-pentamethylenoxyd: 6 g rohe Hydropyromekonsäure, wie sie beim Abdestillieren des Chloroforms zurückbleibt, wurden 3 Stunden mit 24 g Essigsäureanhydrid gekocht und nach dem Abtreiben des Überschusses und der entstandenen Essigsäure bei 18 mm fraktioniert. Das Reaktionsprodukt ging zuerst von 135—200° über. Durch wiederholte Destillation ließ sich aber daraus eine anscheinend einheitliche Substanz von der Zusammensetzung der gesuchten Diacetylverbindung isolieren, eine farblose, ziemlich leicht bewegliche Flüssigkeit, die unter 18 mm von 138—140° kochte und nicht mehr mit Phenylcarbaminsäure-hydrazid reagierte.

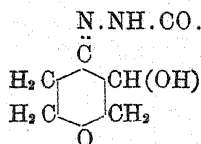
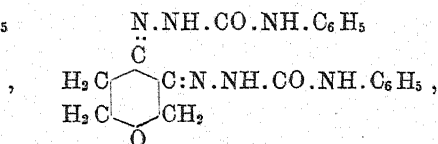
0.2026 g Sbst.: 0.3960 g CO_2, 0.1284 g H_2O.

$C_9H_{14}O_5$. Ber. C 53.43, H 6.98.
Gef. » 53.31, » 7.09.

Zum Nachweis der Tetrahydro-pyromekonsäure erwärmte ich 1.2 g einmal überdestillierter hydrierter Pyromekonsäure in 24 ccm Wasser mit 2 g Phenyl-carbaminsäure-hydrazid-Chlorhydrat auf dem Wasserbade. Nach kurzer Zeit begannen reichlich hellgelbe Flocken auszufallen, die nach einer Stunde abgesaugt, mit Alkohol und Äther ausgewaschen und aus Eisessig + Wasser umkrystallisiert wurden. Sie setzten sich daraus als gelbliches Pulver ab, das sich bei 215—216° unter Dunkelfärbung und Gasentwicklung zersetzte.

0.1410 g Sbst.: 0.3090 g CO_2, 0.0722 g H_2O. — 0.1566 g Sbst.: 30.6 ccm N (18°, 748 mm).

$C_{19}H_{20}O_3N_6$. Ber. C 59.94, H 5.30, N 22.14.
Gef. » 59.77, » 5.72, » 22.17.

Es lag also nicht das Phenyl-carbaminsäure-hydrazon der Tetrahydro-pyromekonsäure (XIV.), sondern das Bis-phenylcarbaminsäure-hydrazon des zugehörigen Diketons (XV.) vor, das aber

```
        N.NH.CO.NH.C6H5                 N.NH.CO.NH.C6H5
        ..                              ..
        C                               C
H2C/  \CH(OH)      ,        H2C/  \C:N.NH.CO.NH.C6H5 ,
H2C\  /CH2                  H2C\  /CH2
      O                           O
      XIV.                        XV.
```

wohl erst durch nachträgliche Oxydation aus der Tetrahydroverbindung entstanden war. Denn als bei einem neuen Versuch die mit Phenyl-carbaminsäure-hydrazid-Chlorhydrat und Natriumacetat versetzte

Hydro-pyromekonsäure-Lösung zur Hälfte im geschlossenen Gefäß beiseite gestellt, zur Hälfte in einer offenen Schale auf dem Wasserbade digeriert wurde, war erstere auch nach mehreren Tagen noch kaum getrübt, während letztere schon nach kurzer Zeit reichlich hellgelbe Flocken von Dihydrazon abgeschieden hatte.

---

267. Emil Votoček: Zur Bestimmung von Phloroglucin und Resorcin mittels Furols.

(Eingegangen am 3. Oktober 1916.)

Unter dem Titel: »Über die quantitative Bestimmung von Phloroglucin und Resorcin mittels Furols« habe ich mit meinem ehemaligen Mitarbeiter Hrn. R. Potměšil vor einiger Zeit in diesen »Berichten« (**49**, 1185 [1916]) die Ergebnisse unserer Untersuchungen über die gravimetrische Bestimmung der genannten Phenole veröffentlicht.

Kurz nachdem diese Abhandlung erschienen war, machte mich Hr. Prof. Dr. S. Zeisel brieflich darauf aufmerksam, daß schon in seiner in Gemeinschaft mit Hrn. B. Welbel in den Sitzungsberichten der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften in Wien (und in den Monatsheften für Chemie) im Jahre 1895 publizierten Arbeit Fällungen von Phloroglucin mit überschüssigem Furol in Gegenwart von 12-prozentiger Salzsäure enthalten sind. Der Umstand, daß in der eben genannten Abhandlung nirgends ausdrücklich von einer beabsichtigten Bestimmung des Phloroglucins gesprochen wird und die Herren Autoren seitdem (in den letzten 20 Jahren) über diesen Gegenstand keine Abhandlung veröffentlicht haben, hatte leider zufolge, daß wir jenen Teil der Welbel-Zeiselschen Kondensationsversuche vollständig übersehen haben und dadurch zu unserem Bedauern Anlaß zu einer Prioritätsreklamation seitens der Herren Autoren gaben.

Wir konstatieren daher loyal, daß schon in der Welbel-Zeiselschen Abhandlung die Grundlagen für die Bestimmung des Phloroglucins mittels Furols enthalten sind, und daß die Herren Autoren die Oxydierbarkeit der Kondensationsprodukte aus Phloroglucin und Furol durch Luftsauerstoff und die dadurch bedingte Notwendigkeit der Trocknung der Niederschläge in einer Wasserstoffatmosphäre vorzunehmen, als erste erkannten.

Auch die leichtere oder schwierigere Kondensierbarkeit verschiedener Phenole, darunter des Resorcins, mit Furol wird von den HHrn. Welbel und Zeisel wenigstens qualitativ schon erwähnt.

Wir geben diese Erklärung um so bereitwilliger, als es uns absolut fernliegt, das Verdienst der genannten Herren Forscher auf irgend eine Weise schmälern zu wollen.

Was die Unterschiede zwischen den von den HHrn. Welbel und Zeisel und von uns gefundenen Ausbeuten an Kondensationsprodukten betrifft, so sind sie wohl dem Umstande zuzuschreiben, daß unsere Arbeitsweise verschieden ist von der Welbel-Zeiselschen, und wir hoffen, uns durch neue Versuche darüber Klarheit schaffen zu können.

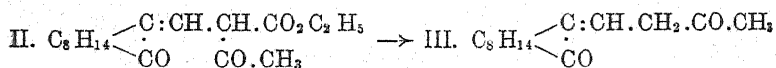
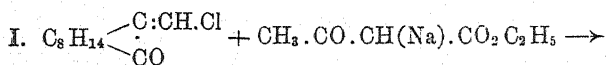
---

268. H. Rupe und E. Burckhardt: β-[Camphoryliden-3]-propionsäure (»Methylen-campher-essigsäure«).

(Eingegangen am 7. Oktober 1916.)

Die unlängst von dem einen von uns gemeinsam mit M. Iselin[1]) veröffentlichte Abhandlung zeigte, daß das jetzt leicht zugängliche »Chlorid des Methylen-camphers«, der [Chlor-methylen]-3-campher, ein brauchbares Ausgangsmaterial bildet zur Ausführung von synthetischen Arbeiten in der Campher-Gruppe, besonders zur Gewinnung stark optisch-aktiver Substanzen. Unser nächstes Ziel sollte die Darstellung eines ungesättigten Ketons (besser Diketons) sein; durch Einwirkung von Methylen-campher-chlorid (I.) auf Natrium-acetessigester gedachten wir den α-[Camphoryliden-3-methyl]-acetessigester (»Methylen-campher-acetessigester«) (II.) darzustellen, um diesen sodann mit Hilfe der Keton-Spaltung in das gesuchte Keton (III.), das Methyl-[β-camphoryliden-3-äthyl]-keton, zu verwandeln:

$$\text{I. } C_8H_{14}<\begin{array}{l}C:CH.Cl\\ \vdots\\ CO\end{array} + CH_3.CO.CH(Na).CO_2C_2H_5 \longrightarrow$$

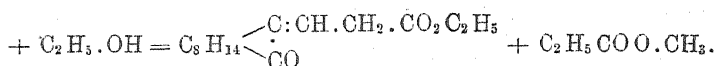
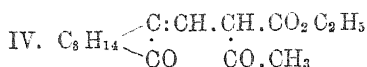
$$\text{II. } C_8H_{14}<\begin{array}{l}C:CH.CH.CO_2C_2H_5\\ \vdots \qquad \quad \vdots\\ CO \qquad CO.CH_3\end{array} \longrightarrow \text{III. } C_8H_{14}<\begin{array}{l}C:CH.CH_2.CO.CH_3\\ \vdots\\ CO\end{array}$$

Allein das entstehende Acetessigester-Derivat scheint sehr unbeständig zu sein, denn arbeitet man in alkoholischer Lösung (auch bei vollständigem Abschluß von Wasser), so wird infolge einer Alkoholyse die Säure-Spaltung vollzogen und der Acetylrest als Essigester abgetrennt[2]).

---

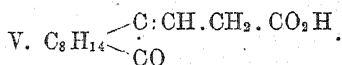
[1]) Rupe und Iselin, B. **49**, 25 [1916].

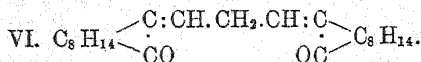
[2]) Vergl. über derartige Aufspaltungen: W. Dieckmann, B. **33**, 2670 [1900]; Dieckmann und Kron, B. **41**, 1260 [1908]. Ferner die analoge Reaktion bei Diacetyl-essigester: James, A. **226**, 215 [1884].

$$\text{IV. } C_8H_{14}\begin{cases} C:CH.CH.CO_2C_2H_5 \\ CO \quad\;\; CO.CH_3 \end{cases}$$

$$+ C_2H_5.OH = C_8H_{14}\begin{cases} C:CH.CH_2.CO_2C_2H_5 \\ CO \end{cases} + C_2H_5COO.CH_3.$$

Wendet man alkoholfreien Natrium-acetessigester an, so verläuft die Reaktion kompliziert, bisher konnte nur in kleiner Menge ein mit Semicarbazid reagierendes Produkt erhalten werden; diese Versuche werden deshalb noch fortgesetzt.

Das leicht zugängliche Hauptprodukt unserer Synthese ist der Ester der β-[Camphoryliden-3]-propionsäure oder »Methylen-campher-essigsäure« (IV.); aus diesem Ester kann die Säure selbst (V.) durch Verseifung unschwer gewonnen werden.

$$\text{V. } C_8H_{14}\begin{cases} C:CH.CH_2.CO_2H \\ CO \end{cases}.$$

Der in den Acetessigester eingeführte Campherrest verhält sich demnach wie ein stark ungesättigtes Radikal, wie z. B. aus Dinitro-brom-benzol und Natrium-acetessigester Bis-β-dinitrophenyl-essigester unter Verdrängung der Acetylgruppe entsteht[1]). In kleiner Menge entsteht bei der Einwirkung von Methylen-campher-chlorid auf Natrium-acetessigester das gelb gefärbte α,γ-Di-[camphoryliden-3]-propan oder »Bis-methylen-campher-methan« (VI.), wobei also auch die Carboxäthylgruppe losgetrennt wird.

$$\text{VI. } C_8H_{14}\begin{cases} C:CH.CH_2.CH:C \\ CO \qquad\qquad\quad OC \end{cases} C_8H_{14}.$$

Durch Natriumamalgam wird die doppelte Bindung der Methylen-campher-essigsäure nicht hydriert, in Übereinstimmung mit der schon von v. Baeyer häufig hervorgehobenen Tatsache, daß die in β,γ-Stellung befindliche Äthylenbindung auf solche Weise nicht reduziert werden kann. Dafür wird die Ketogruppe angegriffen. Es bildet sich eine Oxysäure, deren genauere Untersuchung noch aussteht.

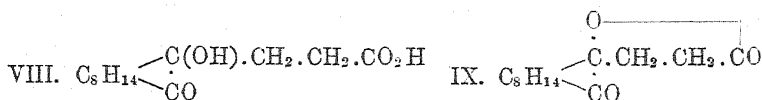
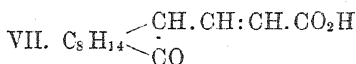
Wir versuchten, die β,γ-ungesättigte Säure durch Kochen mit Alkalilauge unter Verschiebung der doppelten Bindung in eine α,β-ungesättigte umzulagern. In der Tat erhält man bei dieser Operation eine neue stark saure Verbindung, isomer mit der Methylen-campher-essigsäure; doch da sie sich als ungemein beständig gegenüber Permanganat erwies, so konnte sie die erwartete Säure (VII.), die β-[Camphoryl-3]-acrylsäure, unmöglich sein. Die Analyse des Silber- und des Bariumsalzes zeigte, daß diese Salze sich von einer

---

[1]) Heckmann, A. 220, 137 [1883]; v. Richter, B. 21, 2470 [1888].

gesättigten Oxysäure, der β-[Oxy-3-camphoryl-3]-propionsäure (VIII.), ableiten, entstanden durch Anlagerung von Wasser an die Äthylen-

$$\text{VII.}\quad C_8H_{14}\begin{matrix}\diagup CH.CH:CH.CO_2H \\ \vdots \\ \diagdown CO\end{matrix}$$

$$\text{VIII.}\quad C_8H_{14}\begin{matrix}\diagup C(OH).CH_2.CH_2.CO_2H \\ \diagdown CO\end{matrix} \qquad \text{IX.}\quad C_8H_{14}\begin{matrix}\diagup \overset{O\text{———————}}{C}.CH_2.CH_2.CO \\ \vdots \\ \diagdown CO\end{matrix}$$

bindung der β-[Camphoryliden-3]-propionsäure. Das eben beschriebene Umlagerungsprodukt muß deshalb ein Lacton der Formel IX sein, womit auch die Geschwindigkeit der Einwirkung von Alkalicarbonaten im Einklang steht. Immerhin wird dieses Lacton mit bemerkenswerter Leichtigkeit hydrolysiert, da es mit Phenol-phthalein glatt titriert werden kann und sich sogar bei längerem Schütteln in Bicarbonat auflöst.

Die Doppelbindung wird in der Methylen-campher-essigsäure vom Campherrest energisch festgehalten, wie in der β, γ-ungesättigten [β-Phenyl-vinyl]-essigsäure, der sogenannten Phenyl-isocrotonsäure, $C_6H_5.CH:CH.CH_2.COOH$, durch den Phenylrest; denn es ist bekannt, wie Fittig[1]) den größten Schwierigkeiten bei seinen Versuchen, diese Säure in eine α, β-Säure durch Kochen mit Alkali zu verwandeln, begegnete; höchstens 1 % der Phenyl-isocrotonsäure wird umlagert. Während aber diese Säure beim Behandeln mit Schwefelsäure in das Lacton übergeführt wird, gelingt das mit unserer Säure nur bei Kochen mit Alkali. In der Phenyl-isocrotonsäure ist die Äthylenbindung mit einer Doppelbindung des Benzols, in unserer Säure mit der Ketogruppe in Konjugation.

Die Methylen-campher-essigsäure liefert in alkalischer Lösung mit Diazoniumsalzen stark gefärbte Formazylderivate, z. B. X,

$$\text{X.}\quad C_8H_{14}\begin{matrix}\diagup C:CH.C\begin{matrix}\diagup N:N.C_6H_5 \\ \diagdown N.NH.C_6H_5\end{matrix} \\ \vdots \\ \diagdown CO\end{matrix}$$

unter Verdrängung der Carboxylgruppe; der mit Diazobenzolsulfosäure entstehende Körper ist selbst ein guter Farbstoff für Wolle. Auch in diesem Falle verhält sich das aromatische Analogon unserer Säure, die Phenyl-isocrotonsäure, ähnlich, indem auch sie mit Diazosalzen unter Bildung von Farbstoffen (die noch näher untersucht werden müssen) reagiert. Die CH_2-Gruppe zwischen den beiden ungesättigten Gruppen: Carboxyl und .CH:CH. verhält sich also ganz so, wie in den β-Ketosäureestern[2]).

---

[1]) Fittig, A. 283, 55 [1894].

[2]) Vergl. die von Henrich und Thomas entdeckte Formazyl-acrylsäure aus Glutaconsäure und Diazoniumchlorid, B. 40, 4924 [1907].

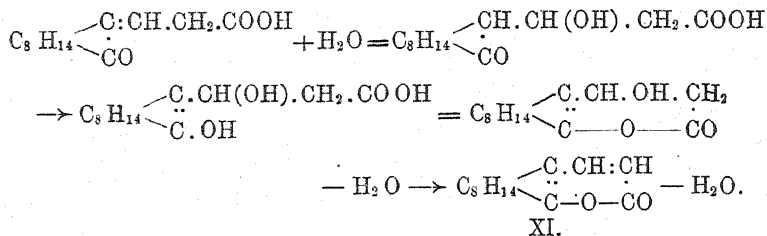
Auffallend ist nur, daß das Formazylderivat aus dem Campher-Abkömmling an Färbekraft das aromatische Analogon weit übertrifft.

Unter dem Einflusse von konzentrierter Schwefelsäure geht die Methylen-campher-essigsäure in eine neue Verbindung über, welche ebenfalls ein Lacton sein muß. Sie hat die Zusammensetzung jener Säure weniger 1 H_2O, geht durch Hydrolyse mit größter Leichtigkeit in die Säure zurück, ein Säureanhydrid kann der Körper der Analyse nach nicht sein. Nehmen wir an, daß durch die Schwefelsäure zunächst Wasser angelagert wird, legen wir ferner die bekannten Tatsachen zugrunde, daß der Campher, besonders in seinen Säuren, häufig das Bestreben hat, in der Enol-Form zu reagieren [1]), so gelangen wir auf folgendem Wege zur Formel eines δ-Lactons (XI.):

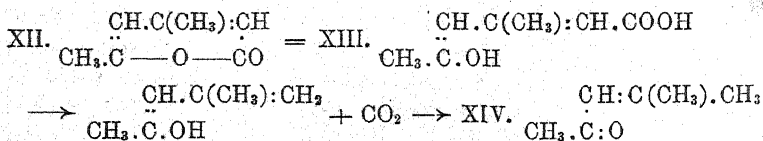
$$C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}C:CH.CH_2.COOH\\ \dot{C}O\end{matrix}\right. + H_2O = C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}CH.CH(OH).CH_2.COOH\\ \dot{C}O\end{matrix}\right.$$

$$\rightarrow C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}C.CH(OH).CH_2.COOH\\ \ddot{C}.OH\end{matrix}\right. = C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}C.CH.OH.\dot{C}H_2\\ \ddot{C}—O—CO\end{matrix}\right.$$

$$- H_2O \rightarrow C_8H_{14}\left\langle\begin{matrix}C.CH:CH\\ \ddot{C}—O—\dot{C}O\end{matrix}\right. - H_2O.$$

XI.

Nur das Anhydrid ist beständig, die Oxysäure kennen wir auch in Form ihrer Salze nicht, beim Erwärmen mit verdünnter Natronlauge oder Sodalösung bildet sich das Salz der Methylen-campheressigsäure. Mit Ozon entsteht kein Campherchinon. Wir geben gerne zu, daß wir die oben gegebene Konstitutionsformel noch nicht mit aller Sicherheit beweisen können — dafür müssen noch Oxydationsversuche in größerem Maßstabe ausgeführt werden —, doch sehen wir eine Stütze für unsere Ansicht in dem analogen Verhalten der von Hantzsch [2]) und von Anschütz [3]) untersuchten Mesitonsäure (Mesitenlacton); ihre Konstitution kann in Parallele gestellt werden mit der unseres Lactons. Die aus der Mesitonsäure (XII.) durch Hydrolyse entstehende Oxymesitencarbonsäure (XIII.) ist beständig, doch geht sie beim Kochen mit Kalk und Wasser in Mesityloxyd (XIV.) über:

$$\text{XII.}\ \begin{matrix}CH.C(CH_3):\dot{C}H\\ CH_3.\ddot{C}—O—\dot{C}O\end{matrix} = \text{XIII.}\ \begin{matrix}CH.C(CH_3):CH.COOH\\ CH_3.\ddot{C}.OH\end{matrix}$$

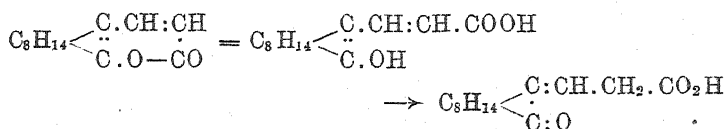
$$\rightarrow \begin{matrix}CH.C(CH_3):CH_2\\ CH_3.\ddot{C}.OH\end{matrix} + CO_2 \rightarrow \text{XIV.}\ \begin{matrix}CH:C(CH_3).CH_3\\ CH_3.\dot{C}:O\end{matrix}$$

1) Brühl, B. **36**. 4272 [1903]; M. O. Forster, Soc. **79**, 987 [1901].

2) Hantzsch, A. **216**, 26 [1883].

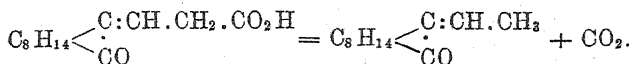
3) Anschütz, Bendix und Kerp, A. **259**, 154 [1890].

So erklären wir auch den Übergang unseres δ-Lactons in die β,γ-ungesättigte Säure:

$$C_8H_{14}<\begin{matrix}C.CH:CH \\ \ddot{} \quad\quad \dot{} \\ C.O-CO\end{matrix} = C_8H_{14}<\begin{matrix}C.CH:CH.COOH \\ \ddot{} \\ C.OH\end{matrix}$$

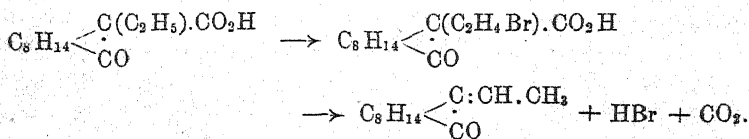
$$\longrightarrow C_8H_{14}<\begin{matrix}C:CH.CH_2.CO_2H \\ \dot{} \\ C:O\end{matrix}$$

Brom wird entweder zuerst angelagert, worauf ein HBr abgespalten wird, oder es wirkt direkt substituierend, auf alle Fälle entsteht ein Monobromderivat. Genau ebenso verhält sich das Oxymesitensäure-lacton. Der Unterschied ist nur der, daß die Oxymesiten-carbonsäure nach Hantzsch in der α,β-ungesättigten Form beständig ist (die Säure konnte allerdings nie ganz rein erhalten werden) und die Umlagerung in die β,γ-Form (Mesityloxyd) erst bei der Carboxyl-Abspaltung erfolgt.

Auch Methylen-campher-essigsäure verliert leicht die Carboxylgruppe (Destillieren, Erhitzen mit Wasser unter Druck), wobei ein »Kohlenwasserstoff«[1]), der Äthyliden-3-campher oder Methyl-methylen-campher entsteht:

$$C_8H_{14}<\begin{matrix}C:CH.CH_2.CO_2H \\ \dot{} \\ CO\end{matrix} = C_8H_{14}<\begin{matrix}C:CH.CH_3 \\ \dot{} \\ CO\end{matrix} + CO_2.$$

Dem Mesityloxyd entspricht also genau der Äthyliden-campher.

Bisher sind schon zwei Verbindungen von dieser Zusammensetzung bekannt geworden; Haller und Minguin[2]) kamen zu einem derartigen Kohlenwasserstoff, indem sie in die Äthylgruppe des Äthylcamphocarbonsäure-esters 1 Atom Brom einführten und dann Bromwasserstoff sowie gleichzeitig auch die Carboxylgruppe abspalteten:

$$C_8H_{14}<\begin{matrix}C(C_2H_5).CO_2H \\ \dot{} \\ CO\end{matrix} \longrightarrow C_8H_{14}<\begin{matrix}C(C_2H_4Br).CO_2H \\ \dot{} \\ CO\end{matrix}$$

$$\longrightarrow C_8H_{14}<\begin{matrix}C:CH.CH_3 \\ \dot{} \\ CO\end{matrix} + HBr + CO_2.$$

Rupe und Iselin[3]) beschrieben kürzlich einen Äthyliden-campher, welcher durch Einwirkung von Methylmagnesiumbromid auf das Chlorid des Methylen-camphers erhalten worden war. Zwei isomere

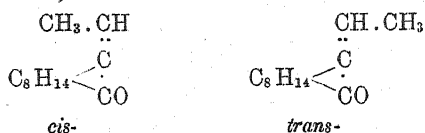
[1]) Wir benutzen diesen nicht ganz korrekten, aber bequemen Ausdruck, indem wir den Campherrest als Ganzes betrachten, ohne seine Ketogruppe zu berücksichtigen.

[2]) Haller und Minguin, C. r. 138, 578 [1904].

[3]) Rupe und Iselin, B. 49, 30 [1916].

Körper dieser Formel sind möglich, eine *cis-* und eine *trans*-Verbindung:

$$C_8H_{14}<\overset{\overset{\displaystyle CH_3.CH}{\ddot{}}}{C} \atop CO \qquad C_8H_{14}<\overset{\overset{\displaystyle CH.CH_3}{\ddot{}}}{C} \atop CO$$

cis- *trans-*

Während die »charakteristischen Wellenlängen« ($\lambda\alpha$)[1]) der beiden letztgenannten Verbindungen, mithin die Kurven der Rotationsdispersion von derselben Größenordnung sind: Rupe und Iselin $[\alpha]_D = 178.58^0$, $\lambda\alpha = 604$, Rupe und Burckhardt $[\alpha]_D = 203.4^0$, $\lambda\alpha = 591$ (Mittel von $\lambda\alpha$ für Methylen-campher-Derivate = 596), so paßt die von Haller und Minguin gefundene, sehr niedrige, optische Drehung $[\alpha]_D = 113^0$ in keiner Weise in das System der homologen Reihe der von Iselin beschriebenen Methylen-campher-Abkömmlinge. Da der von Iselin gefundene Kohlenwasserstoff den höheren Schmelzpunkt besitzt, so liegt in ihm möglicherweise die *trans*-Verbindung vor.

β-[Camphoryliden-3]-propionsäure-(»Methylen-campher-essigsäure«)-äthylester (Formel IV).

In einen Dreihalskolben, der mit Rührwerk, Rückflußkühler und Tropftrichter versehen ist, bringt man 100 g »Methylen-campher-chlorid« und 75 g frisch destillierten Acetessigester (etwas mehr als 1 Mol.), wärmt auf 60° vor und läßt dann unter gutem Rühren im Laufe 1 Stunde eine Lösung von 11.5 g Natrium in 150 ccm Alkohol zutropfen. Nach 2-stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade — die Lösung verfärbt sich dabei von gelb nach rot — ist die Reaktion zu Ende gekommen. Der Alkohol wird abdestilliert, das Kochsalz in wenig Wasser gelöst, mit Salzsäure schwach sauer gemacht und mit Äther extrahiert. Trocknen über Magnesiumsulfat. Nach dem Verjagen des Äthers wird unter 12 mm Druck destilliert. Dabei gehen über: 25—30 g Essigsäure-äthylester, etwa 10 g Acetessigester, von 110—115°: 5—7 g Methylen-campher-chlorid, von 135—145°: 15 g Oxymethylen-campher-äthyläther, von 173—174°: 65—70 g eines schwach gelben, dickflüssigen Öles. Im Kolben bleibt ein dunkelbraunes Harz zurück, beim Anreiben mit Alkohol oder Chloroform wird es zum Teil fest.

Die Hauptfraktion wird in Äther aufgenommen und zur Entfärbung mit Tierkohle geschüttelt, der Ester siedet unter 10 mm bei 171—172°, unter 12 mm unter 173—174°, unter Atmosphärendruck (737 mm) unter leichter Zersetzung bei 291°.

---

[1]) A. 409, 337 [1915].

0.1537 g Sbst.: 0.4045 g CO_2, 0.1247 g H_2O.
$C_{15}H_{22}O_3$. Ber. C 71.95, H 9.10.
Gef. » 71.78, » 9.08.

Ziemlich dickflüssiges Öl, stark lichtbrechend, von schwachem, aromatischem Geruche. Ausbeute: 65—70 % der Theorie.

Wir versuchten dann, die Reaktion zwischen Natrium-acetessigester und Methylen-campher-chlorid unter vollkommenem Ausschluß von Alkohol durchzuführen. Wir überschichteten 7.5 g fein gepulverten, staubtrocknen Natrium-acetessigester[1]) mit 20 ccm trocknem Benzol und fügten 10 g Methylen-campher-chlorid dazu, schwache Erwärmung. Wir ließen 48 Stunden unter Chlorcalcium-Verschluß stehen und erwärmten dann noch 2 Stunden auf siedendem Wasserbade. Dann wurde von unveränderter Natriumverbindung und vom Chlornatrium abgesogen und das Benzol abdestilliert; bei der Destillation unter vermindertem Druck ging nur wenig Chlorid über, der Rest war ein dickes, braunes Öl, anscheinend nicht destillierbar. Es wurde in Alkohol gelöst, mit einer wäßrigen Lösung von Semicarbazid-Chlorhydrat und Kaliumacetat versetzt und 5 Tage stehen gelassen; dann goß man in Wasser. Es fiel ein schmieriger Körper aus; durch Destillation mit Wasserdampf konnten Verunreinigungen entfernt werden; nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zusatz einiger Tropfen Wasser zeigte das Semicarbazon den Schmp. 257—259°.

α,γ-Bis-[camphoryliden-3]-propan (»Bis-methylen-campher-methan«) (Formel VI).

Der bei der Destillation des Methylen-campher-essigsäure-esters hinterbleibende Rückstand konnte nach dem Umkrystallisieren aus Chloroform und Alkohol in feinen, gelben Nadeln erhalten werden, die den Schmp. 265—267° besaßen.

0.0913 g Sbst.: 0.2723 g CO_2, 0.0749 g H_2O.
$C_{23}H_{32}O_2$. Ber. C 81.12, H 9.47.
Gef. » 81.34, » 9.18.

Molekulargewicht, bestimmt nach der Gefrierpunktsmethode in Benzol:
0.1342 g Sbst. in 16.5430 g Benzol gaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.111°.
$C_{23}H_{32}O_2$. Mol.-Gew. Ber. 340. Gef. 372.

»Methylen-campher-essigsäure«.

20 g Methylen-campher-essigsäure-äthylester werden in einer Glasstöpselflasche mit dem doppelten Volumen reiner rauchender Salzsäure

[1]) A. **186**, 216 [1877]; B. **19**, 20 [1886].

10—12 Stunden auf der Maschine geschüttelt, nach dieser Zeit ist eine vollkommen klare, etwas gelbliche Lösung entstanden. (Hin und wieder scheidet sich auch schon etwas feste Säure aus). Die Lösung wird in die 10-fache Menge Wasser gegossen, der ausfallende ölige Körper in Äther aufgenommen. Von noch vorhandenem unverseiften Ester wird die Säure durch mehrfaches Ausschütteln mit Sodalösung getrennt: aus dieser wird durch Ansäuern und Ätherextraktion die Methylen-campher-essigsäure gewonnen. Die nach dem Verjagen des über Magnesiumsulfat getrockneten Äthers hinterbleibende dicke, ölige Masse wird nach einiger Zeit beim Kratzen mit einem Glasstabe fest; zum Umkrystallisieren wählt man ein Gemisch von 7 Tln. Benzin und 1 Tl. Benzol. Schön ausgebildete Krystalle mit gut spiegelnden Flächen, Schmp. 106°. Trotz Behandelns mit Tierkohle bleibt die Säure immer schwach gelb. 20 g Ester liefern 12—13 g Säure (72—75 % der Theorie). Der Körper ist schwer löslich in Benzin, unlöslich in Wasser.

0.1909 g Sbst.: 0.4914 g CO_2, 0.1390 g H_2O. — 0.1211 g Sbst.: 0.3125 g CO_2, 0.0904 g H_2O.

$C_{13}H_{18}O_3$. Ber. C 70.23, H 8.16.
Gef. » 70.20, 70.38, » 8.15, 8.35.

Titration. 0.2259 g Sbst. verbrauchten 10.46 ccm $^1/_{10}$-*n*. NaOH. Ber. 10.17 ccm.

Krystallographisches der »Methylen-campher-essigsäure«[1]).

Die zur krystallographischen Untersuchung vorliegenden Krystalle der Methylen-campher-essigsäure gehören dem rhombischen System an. Sie sind durchwegs klein mit gut spiegelnden Flächen. Größe bis 4 mm. Sie treten hauptsächlich in zwei Formentypen auf, einer hutförmigen Modifikation (Fig. I) mit Domen und einer großen Basisfläche, während die obere Basis bei manchen Exemplaren fehlt oder nur schwach ausgebildet ist, und einer langgestreckten Form (Fig. II), die die gleichen Domen zeigt, dazu aber noch gut ausgebildete Brachypinakoide, während die Basis vollkommen ausbleibt.

Aus dem Mittelwert der Winkelmessungen an 6 verschiedenen Krystallen wurde das Achsenverhältnis berechnet, wobei b = 1 gesetzt ist und Folgendes erhalten:

a : b : c
0.6414 : 1 : 1.2472

Die Krystalle sind weich und zeigen nach keiner Richtung Spaltbarkeit. Sie sind stark doppelbrechend.

---

[1]) Die krystallographische Untersuchung wurde von E. Burckhardt unter Leitung von Prof. H. Preiswerk im mineralogischen Institut der Universität Basel ausgeführt.

Die optische Orientierung ist folgende:

$$b = \mathfrak{a} = \text{spitze Bisectrix}$$
$$c = \mathfrak{c} = \text{stumpfe Bisectrix}$$
$$a = \mathfrak{b} = \text{optische Normale.}$$

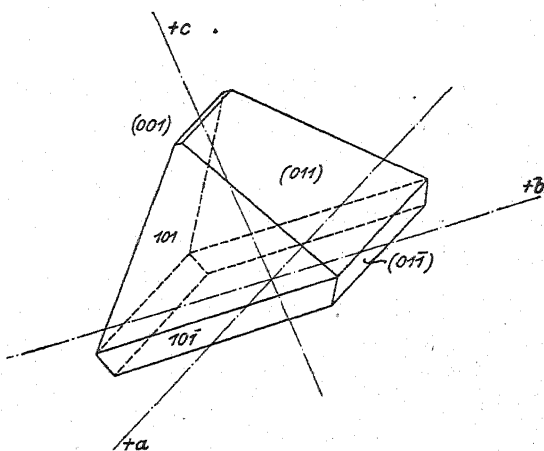
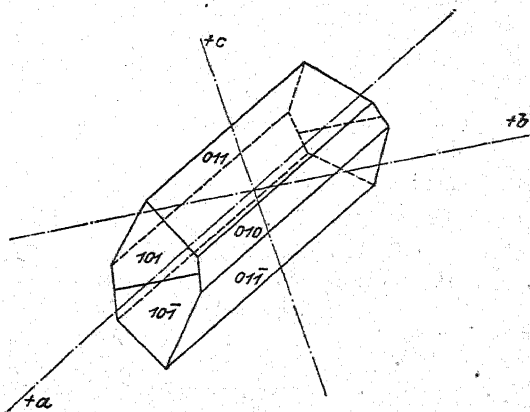
Die Krystalle sind demnach optisch-negativ.

In der Erwartung, ein Hydrobromid zu erhalten, wurden 10 g des Esters mit der doppelten Gewichtsmenge Eisessig-Bromwasserstoff (bei 0°) gesättigt, während zwei Tagen unter häufigem Umschütteln stehen gelassen. Dann wurde in Wasser gegossen, ausgeäthert usw. Dabei konnte aber neben 3 g unverändertem Ester nur die oben beschriebene Säure erhalten werden (4—5 g aus 10 Ester), eine Bromwasserstoff-Anlagerung hatte also nicht stattgefunden. — Als ferner 5 g des Esters mit 20 g 85-prozentiger Ameisensäure zuerst 2 Stunden geschüttelt und dann noch 4 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt wurden, konnten 4.7 g unveränderter Ester zurückerhalten werden.

Figur I.

5 g des Esters wurden mit 15 g krystallisiertem Kaliumbisulfat eine Stunde lang im Paraffinbade auf 150—160° erhitzt; starke Kohlensäure-Entwicklung sichtbar. Bei der Aufarbeitung wurden erhalten: 1 g unveränderter Ester, 0.5 g Säure und 1.5 g eines farblosen Öles vom Sdp. $_{10\,mm}$ 100—105°: der weiter unten beschriebene Äthyliden-campher.

Figur II.

Einwirkung von Brom. Als 1 g der Säure in Chloroform gelöst mit einer Lösung von 2 Atomen Brom in Chloroform tropfenweise versetzt wurde, konnte im diffusen Lichte die berechnete Menge des Halogens im Verlaufe

einer Stunde leicht aufgenommen werden. Das Dibromid war aber eine dicke, honigartige Masse, die bisher nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte.

»Methylen-campher-essigsäure« und Ozon.

3 g der Säure, gelöst in 15 ccm Tetrachlorkohlenstoff, setzten wir unter Eiskühlung während 4 Stunden der Einwirkung eines 6-proz. Ozonstromes aus. Die Lösung nahm dabei allmählich eine intensiv gelbe Farbe an. Nach dem Verkochen des Ozonides auf dem Wasserbade mit Wasser versetzten wir mit etwas Sodalösung und destillierten den Tetrachlorkohlenstoff mit Wasserdampf ab. Zurück blieb eine gelbe Masse, welche aus Äther krystallisiert die charakteristischen Nadeln des Campherchinons vom Schmp. 198° bildete; die Ausbeute war die theoretische.

Reduktion der »Methylen-campher-essigsäure«.

3 g der Säure, gelöst in der nötigen Menge konzentrierter Sodalösung, versetzte man portionenweise mit 8 g 3-proz. Natriumamalgams eine Entwicklung von Wasserstoff war nicht zu beobachten. Das Alkali stumpften wir von Zeit zu Zeit mit verdünnter Essigsäure ab. Nach 2-tägigem Stehen war alles Amalgam verbraucht. Das nach dem Ansäuern mit Äther extrahierte Reduktionsprodukt war ein farbloses dickes Öl, das unter 13 mm Druck zwischen 196° und 198° destillierte; beim Reiben mit dem Glasstabe erstarrte es zu einer harten, weißen Masse. Durch Umkrystallisieren aus Benzin erhält man weiße Blättchen, die bei 51—52° schmelzen; sie sind in Soda, auch in Bicarbonat löslich, ebenso in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Die Lösung in Soda entfärbt Permanganat in der Kälte, wenngleich langsamer als die nicht mit Amalgam behandelte Säure.

0.1048 g Sbst.: 0.2689 g CO_2, 0.0857 g H_2O. — 0.0840 g Sbst.: 0.2152 g CO_2, 0.0686 g H_2O.

$C_{13}H_{20}O_3$. Ber. C 69.60, H 8.99.
Gef. » 69.97, 69.87, » 9.15, 9.13.

Die Analyse stimmt auf eine Formel: $C_8H_{14}<\begin{matrix}C:CH.CH_2.COOH\\ \vdots \\ CH.OH\end{matrix}$.

Veresterung der »Methylen-campher-essigsäure«. Die Darstellung des Esters aus der Säure war notwendig, da gezeigt werden mußte, daß der bei der Synthese mit Acetessigester erhaltene Körper tatsächlich mit diesem Ester identisch ist. Da bei der Behandlung der Säure mit Alkohol und Salzsäure ein chlorhaltiges Produkt entstand, so wurde folgendermaßen gearbeitet: 10.5 g Säure wurden mit 50 ccm Alkohol und 1.5 g konzentrierter Schwefelsäure

7 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde ein Öl erhalten vom Sdp. 176° unter 13 mm Druck (F. i. D), die Bestimmung der Dichte ergab: $d_4^{20} = 1.0424$.

0.1642 g Sbst.: 0.4316 g CO_2, 0.1336 g H_2O. — 0.1772 g Sbst.: 0.4668 g CO_2, 0.1412 g H_2O.

$C_{15}H_{22}O_3$. Ber. C 71.95, H 9.10.
Gef. » 71.69, 71.85, » 8.86, 8.91.

Der Ester aus Natrium-acetessigester und Methylen-campher-chlorid besaß den Sdp. 173—174° unter 12 mm und das spez. Gewicht: $d_4^{20} = 1.0417$. Die beiden Verbindungen sind also zweifellos identisch.

Einwirkung von Alkali auf »Methylen-campher-essigsäure«: Lacton der β-[Oxy-3-camphoryl-3]-propionsäure (Formel IX).

Übergießt man die Säure mit konzentrierter Kalilauge, so färben sich die Krystalle tief rot, kocht man dann die rote Lösung 4 Stunden lang in einem Kupferkolben, wobei von Zeit zu Zeit etwas Wasser zugegeben wird, um die ausgeschiedenen Krystalle des Salzes der Oxysäure zu lösen, so erhält man nach dem Ansäuern und Ausäthern ein Öl. Es wird nochmals in Äther gelöst und mit Sodalösung tüchtig durchgeschüttelt; aus der jetzt von Schmieren befreiten alkalischen Flüssigkeit fällt man den neuen Körper mit Salzsäure und nimmt ihn in Äther auf. Dieser hinterläßt beim Verjagen ein Öl, das bald fest wird; die Substanz ließ sich aus Alkohol umkrystallisieren, Schmp. 207°. Wir zogen es indessen vor, das Lacton direkt aus dem bei der Synthese entstandenen Ester darzustellen. Kochen mit Barytwasser bewirkte keine Veränderung, insofern, als bloß eine teilweise Verseifung zur Säure stattgefunden hatte. Als 15 g des Esters mit 150 ccm Kalilauge von 2% während 7 Stunden auf der Maschine geschüttelt wurden, erhielten wir eine klare, citronengelbe Lösung, aus welcher als Hauptprodukt die Methylen-campher-essigsäure isoliert werden konnte (9 g), daneben war eine kleine Menge des neuen Körpers gebildet worden.

20 g des Methylen-campher-essigsäure-äthylesters wurden mit 40 ccm Kalilauge 1 : 1 geschüttelt. Aus der tiefroten Lösung scheidet sich nach wenigen Minuten eine gelatinöse Masse aus, die sich aber nach einiger Zeit vollkommen löst. Häufig fallen dann später feine schuppige Krystalle aus: das Kaliumsalz der Oxysäure. Nach 4—6-stündigem Schütteln wurde in die dreifache Menge mit Salzsäure angesäuerten Wassers gegossen, wobei ein schmieriger gelber Körper ausfiel. Er wurde in Äther, worin er ziemlich schwer löslich ist,

aufgenommen; aus dieser Lösung wurde das Lacton durch häufiges Ausschütteln mit Sodalösung von dem unverseiften Ester und von Schmieren getrennt. Nach der Entfernung des Äthers durch einen kräftigen Luftstrom wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert, der ausgefallene Körper abgesogen, auf Ton gepreßt und zur Entfernung von hartnäckig anhaftenden schmierigen Verunreinigungen einige Zeit in eine Benzin-Atmosphäre gestellt; dann wurde die fein gepulverte Substanz in heißem Wasser suspendiert und durch tropfenweises Zugeben von Alkohol zur Lösung gebracht. Beim Erkalten schieden sich feine weiße Nädelchen ab, nach mehrfacher Wiederholung dieses Verfahrens behält der Körper den Schmp. 207° (Zersetzung).

20 g des Esters lieferten 9—10 g der neuen Verbindung, gleich 55—60% der Theorie.

0.0725 g Sbst.: 0.1868 g CO_2, 0.0534 g H_2O. — 0.0742 g Sbst.: 0.1923 g CO_2, 0.0550 g H_2O.

$C_{13}H_{18}O_3$. Ber. C 70.23, H 8.16.
Gef. » 70.27, 70.68, » 8.24, 8.29.

Titration: 0.2178 g Sbst.: 10.00 ccm $^1/_{10}$-n. NaOH. Ber. $C_{13}H_{20}O_4$: 9.80 ccm.

Das Lacton ist ziemlich schwer löslich in kaltem Äther und Benzin, unlöslich in Wasser, leicht löslich in den übrigen organischen Solvenzien, ferner leicht löslich in Alkalilaugen, langsamer wird es von Sodalösung aufgenommen, bei längerem Schütteln aber auch von Bicarbonatlösung. In einer Sodalösung wird ein Tropfen Kaliumpermanganatlösung erst nach mehrstündigem Stehen in der Kälte entfärbt. Ein weiterer Unterschied im Verhalten von Methylen-campheressigsäure und Lacton zeigte sich, als genau 1 g der beiden Körper mit je 2 g Magnesiumcarbonat und 70 ccm Wasser genau 10 Minuten lang in einer Reibschale verrieben wurden. Bei der Säure wurden als gelöstes Magnesiumsalz im Filtrate gefunden: 0.98 g, beim Lacton: 0.74 g. Unveränderte Säure konnten 0.01 g zurückgewonnen werden, unverändertes Lacton 0.25 g.

Silbersalz der Oxysäure.

Das Lacton wurde in $^1/_2$-n-chemisch reiner Natronlauge gelöst (mit einem Tropfen Phenolphthalein als Indicator) und zu der Lösung der berechneten Menge Silbernitrat gegossen. Das schleimig ausfallende Salz kann nach einigem Stehen ohne Schwierigkeit filtriert und ausgewaschen werden. Es ist sehr lichtempfindlich.

0.1853 g Sbst.: 0.0567 g Ag. — 0.2220 g Sbst.: 0.0687 g Ag.

$C_{13}H_{19}O_4Ag$. Ber. Ag 31.12. Gef. Ag 31.31, 30.95.

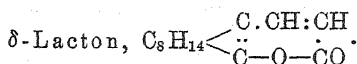
Bariumsalz. Einige Gramm des Lactons wurden mit fein geschlämmtem reinem Bariumcarbonat und viel Wasser gekocht; aus dem Filtrate

schieden sich beim Eindampfen schneeweiße, undeutlich krystallinische Schuppen aus; das Salz enthält kein Krystallwasser.

0.2421 g Sbst.: 0.0771 g $BaCO_3$. — 0.2776 g Sbst.: 0.0876 g $BaCO_3$. — 0.2638 g Sbst.: 0.1000 g $BaSO_4$.

$C_{26}H_{38}O_8Ba$. Ber. Ba 22.32. Gef. Ba 22.17, 21.97, 22.30.

Einwirkung von Ozon. Bei der Behandlung des Lactons in Chloroformlösung mit Ozon konnte keine Spur von Campherchinon erhalten werden, dafür eine kleine Menge eines sodaunlöslichen, aus Alkohol in feinen weißen prismatischen Krystallen auftretenden Körpers vom Schmp. 210—211°.

$$\delta\text{-Lacton, } C_8H_{14}{<}{\begin{matrix}C.CH:CH \\ \ddot{C}-O-\dot{C}O\end{matrix}}.$$

1 Tl. Methylen-campher-essigsäure-äthylester wird unter Umrühren in 3 Tle. eisgekühlte, technische konzentrierte Schwefelsäure eingetragen, wobei eine braune Lösung erhalten wird. Der mit Chlorcalciumrohr verschlossene Kolben wird nunmehr während 3 Stunden in einem auf 60° erwärmten Wasserbade belassen. Nach dem Stehen über Nacht bei Zimmertemperatur wird auf zerhacktes Eis gegossen, wobei ein schmieriger, hellgelber Körper ausfällt. Er wird in Äther aufgenommen, die Lösung 5-mal mit Bicarbonatlösung durchgeschüttelt, über Magnesiumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert. Das zurückbleibende Öl destilliert man unter vermindertem Drucke; die neue Verbindung geht schließlich unter 10 mm Druck von 162—163° über als hellgelbes, dünnflüssiges Öl. In der Vorlage erstarrt es bald zu einer fast weißen, weichen Krystallmasse, der ein durchdringender, anhaftender Geruch nach Juchten eigen ist. Auch durch mehrfache Destillation unter vermindertem Druck läßt sich der Körper nicht vollständig rein erhalten; doch gelingt es, ihn auf folgende Weise umzukrystallisieren: Man löst ihn in Alkohol von 50—60°, kühlt im Eis-Kochsalz-Gemisch stark ab und leitet die Krystallisation durch einige Tropfen Wasser ein. Absaugen unter Kühlung, Waschen mit Eiswasser, Trocknen im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure. Schöne, lange, weiße, seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 66°. Aus der Mutterlauge kann durch Zufügen von Eiswasser ein weniger reines Produkt erhalten werden. Auch durch allmähliches Verdunsten einer Lösung in verdünnter Essigsäure kann der Körper in gut ausgebildeten Krystallen gewonnen werden. 40 g Ester liefern 24—25 g der Verbindung, gleich 73—75 % der Theorie. Die gleiche Verbindung entsteht natürlich auch bei der Behandlung der Methylen-campheressigsäure selbst mit Schwefelsäure.

0.1464 g Sbst.: 0.4104 g CO_2, 0.1019 g H_2O. — 0.1797 g Sbst.: 0.5026 g CO_2, 0.1278 g H_2O. — 0.1318 g Sbst.: 0.3692 g CO_2, 0.0908 g H_2O. — 0.0961 g Sbst.: 0.2692 g CO_2, 0.0702 g H_2O.

$C_{13}H_{16}O_2$. Ber. C 76.43. H 7.90.
Gef. » 76.45, 76.28, 76.45, 76.40, » 7.79, 7.96, 7.72, 8.17.

Mol.-Gewichtsbestimmung nach der Gefriermethode.

0.1359 g Sbst.: 7.9468 g Benzol. Gefrierpunktserniedrigung: 0.432°.
$C_{13}H_{16}O_2$. Ber. Mol.-Gew. 204. Gef. 202.

Ausgenommen in Tetrachlorkohlenstoff und Wasser, ist das Lacton in allen Lösungsmitteln leicht löslich. Mit Wasserdampf ist es flüchtig, doch wird dabei ein großer Teil in die Methylen-campher-essigsäure verwandelt. In Bicarbonat, Soda, ja auch in Natronlauge ist die Verbindung in der Kälte unlöslich. Wird aber 1 g während einer Stunde mit Sodalösung unter Rückfluß gekocht, so entsteht eine klare, gelbliche Lösung; beim Ansäuern fällt quantitativ die Methylen-campher-essigsäure vom Schmp. 106° aus. Dasselbe ist der Fall beim Erwärmen mit 2-prozentiger Natronlauge; erwärmt man dagegen mit konzentrierter Lauge, so erhält man das Lacton vom Schmp. 207°. Erhitzt man im zugeschmolzenen Rohr mit Wasser auf 150°, so bildet sich als Hauptprodukt der Kohlenwasserstoff: Äthyliden-campher. Alle diese Reaktionen zeigen also einen leicht verlaufenden Übergang in Methylen-campher-essigsäure (oder deren Umwandlungsprodukte).

Einwirkung von Brom.

Zu einer Lösung von 0.5 g des Lactons in 10 ccm Chloroform wurde tropfenweise eine Lösung von 3.13 g Brom in 20 ccm Chloroform gefügt, bis zur schwachen Rotfärbung, wobei mit Eis gekühlt wurde. Verbraucht: 2.5—2.6 ccm der Bromlösung, ber. für 2 Atome Brom: 2.2 ccm. Leichte Bromwasserstoff-Entwicklung. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterblieb eine harte Krystallmasse, durch Zerreiben mit Bicarbonat konnte sie von Brom befreit werden. Nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erhielt man schwach gelbliche, schuppige Krystalle vom Schmp. 104—105°, Ausbeute quantitativ. Statt Chloroform kann auch Schwefelkohlenstoff benutzt werden.

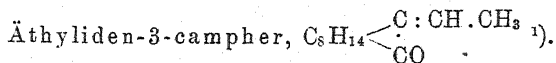
0.1705 g Sbst.: 0.1131 g AgBr. — 0.2046 g Sbst.: 0.1362 g AgBr.
$C_{13}H_{15}O_2Br$. Ber. Br 28.24. Gef. Br 28.22, 28.33.
(Ein Additionsprodukt von 2 Brom würde 43.01 % Brom enthalten.)

Einwirkung von Ozon.

Durch eine Lösung von 5 g des oben beschriebenen Lactons in Tetrachlorkohlenstoff wurde während 6 Stunden Ozon geleitet, das Ozonid durch Kochen mit Wasser zersetzt und der Tetrachlorkohlenstoff mit Wasserdampf übergetrieben. Es blieb ein dickes, gelbes Öl zurück; unter 13 mm ließ es sich von 140—155° destillieren, wobei es zum Teil in der Vorlage fest wurde. Die feste Substanz war in Soda löslich (ca. 0.2—0.3 g, noch nicht weiter

untersucht); von der nicht sauren, gelben Flüssigkeit (ca. 3 g) wurde in üblicher Weise ein Semicarbazon darzustellen versucht.

Es wurde dabei auch eine kleine Menge einer aus Alkohol nicht leicht umkrystallisierbaren Substanz erhalten: kleine weiße, prismatische Nadeln, bei 207° unter Zersetzung schmelzend. Zur Analyse reichte die Substanzmenge nicht.

Äthyliden-3-campher, $C_8H_{14}\langle{C:CH.CH_3 \atop CO}$ [1]).

Methylen-campher-essigsäure verliert leicht die Carboxylgruppe, so daß nach verschiedenen Methoden sowohl aus der freien Säure als auch aus dem Ester ein Kohlenwasserstoff erhalten werden kann.

Versucht man, die Säure unter Evakuieren zu erhitzen, so beginnt bei einer Badtemperatur von 160° ein starkes Aufschäumen sich bemerkbar zu machen; unter 11 mm Druck geht dann von 100—105° eine leicht bewegliche, farblose Flüssigkeit über, in quantitativer Ausbeute: der Äthyliden-campher. Wir stellten indessen die Verbindung gewöhnlich dar durch Erhitzen des Esters der Säure mit Wasser unter Druck.

5 g Ester wurden mit 20 ccm Wasser (unter Zusatz eines Weinsäurekrystalles) im Bombenrohr auf 160° erwärmt. Dann ließ man erkalten, öffnete das Rohr — starker Kohlensäuredruck —, schmolz wieder zu und erwärmte nochmals während 3 Stunden auf 160°. Das Reaktionsprodukt, mehrmals aus einem mit Glasperlen beschickten Claisen-Kolben destilliert, kochte unter 10 mm Druck bei 101—102°; farbloses, dünnflüssiges Öl von angenehmem Geruch. Zur Darstellung größerer Mengen benutzten wir vorteilhaft einen kleinen Pfungstschen Autoklaven.

0.1219 g Sbst.: 0.3604 g CO_2, 0.1088 g H_2O. — 0.1110 g Sbst.: 0.3284 g CO_2, 0.0982 g H_2O.

$C_{12}H_{18}O$. Ber. C 80.84, H 10.18.
Gef. » 80.63, 80.69, » 9.99, 9.90.

In eine Kältemischung gestellt, erstarrt der Kohlenwasserstoff zu feinen, weißen Nadeln, welche bei 20—22° schmelzen, bei Zimmertemperatur verflüssigen sie sich rasch.

Wird dieser Kohlenwasserstoff in Tetrachlorkohlenstoff-Lösung mit Ozon behandelt, so erhält man in einer Ausbeute von 85% der Theorie reines Campherchinon.

---

[1]) Wir möchten die Bezeichnung »Methyl-methylen-campher« nicht ganz fallen lassen, da in der Abhandlung von Rupe und Iselin (l. c.) alle Derivate vom »Methylen-campher« abgeleitet wurden.

Polarisation: $d_4^{20} = 0.8870$.

C	D	E[1]	F	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$	$[\alpha]_F - [\alpha]_C$	$\lambda\alpha$
$[\alpha] = 154.0^0$	203.4	252.1	362.6	2.35	208.6	590.8

Zum Vergleiche seien die Eigenschaften der drei bisher nach verschiedenen Verfahren erhaltenen Methyl-methylen-campher zusammengestellt:

	Sdp.	Schmp.	d_4^{20}	$[\alpha]_D$	$\frac{[\alpha]_F}{[\alpha]_C}$	$\lambda\alpha$
Haller und Minguin	10 mm: 110—115°	—	—	+113°	—	—
Rupe und Iselin	12 mm: 109—110°	28—29°	0.8841	+178.58°	2.26	604
Rupe und Burckhardt	10 mm: 101—102°	20—21°	0.8870	+203.4°	2.35[2]	591[3]

Einwirkung von Diazoniumsalzen auf »Methylen-campher-essigsäure«: [Formazyl-methylen]-3-campher (Formel X).

Zu einer Lösung von 1 g der Säure in der berechneten Menge Sodalösung wurde unter Eiskühlung eine Lösung von 2 Mol. frisch bereiteter Diazoniumchloridlösung gegeben. Nach Zufügen von Natronlauge fällt ein zinnoberroter Körper aus, dessen Menge sich nach 12-stündigem Stehen bedeutend vermehrte. Die alkalische Flüssigkeit wurde abdekantiert, der Niederschlag mit kalt gesättigter Acetatlösung geschüttelt, abgesogen und gut ausgewaschen. Nach längerem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure bildet der Farbstoff ein rotes, amorphes Pulver, leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, unlöslich in Alkalien oder Carbonaten. Es hat den Schmp. 152—154°.

0.2132 g Sbst.: 27.19 ccm N (22°, 738 mm). — 0.1870 g Sbst.: 24.02 ccm N (20°, 734 mm).

$C_{24}H_{26}ON_4$. Ber. N 14.51. Gef. N 13.94, 1412.

Nach kurzem Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure macht die anfangs blaugrüne Lösung einer schmutzig braunen Platz, beim

[1] $\lambda = 546.3\ \mu\mu$.

[2] Das Mittel für die Abkömmlinge des Methylen-camphers = 2.31.

[3] » » » » » » » = 596.

Eingießen in Wasser fällt ein Körper in gelbgrünen Flocken aus, vermutlich ein Triazinderivat des Methylen-camphers.

Versetzt man eine Lösung von Methylen-campher-essigsäure mit Diazobenzolsulfosäure, bei Gegenwart von Alkali, so wird die Lösung — die Kuppelung geht langsam vor sich — allmählich tief heidelbeerfarben. Nach dem Stehen über Nacht wurde mit Essigsäure schwach sauer gemacht. Seide wird in diesem Bade hellweinrot, Wolle tief rostrot (Tango) gefärbt, Wolle kann die Flotte vollkommen ausziehen [1].

Arbeitet man analog mit »Phenyl-isocrotonsäure«, so erhält man mit Diazobenzolsulfosäure eine dunkelrotbraune Farbstofflösung, welche im sauren Bade Wolle gelb bis hell-orange anfärbt.

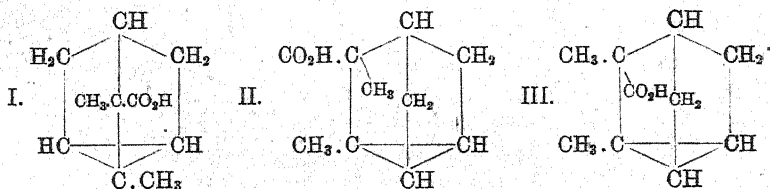
---

269. H. Rupe und W. Tomi: Eine isomere Teresantalsäure.

(Eingegangen am 7. Oktober 1916.)

In den alkoholischen Verseifungslaugen des ostindischen Sandelholzöles wurde etwa gleichzeitig von H. v. Soden und Fr. Müller [2], sowie von M. Guerbet [3] die feste krystallisierende Teresantalsäure aufgefunden. Die Eigenschaften und Umsetzungen der Säure wurden von v. Soden und Müller schon recht genau studiert. Die Aufklärung über die Konstitution dieser interessanten Substanz verdanken wir Semmler und seinen Schülern [4]. Diese Arbeiten wurden hauptsächlich mit den Umwandlungs- und Abbauprodukten der Säure, dem Santalolen und den Kohlenwasserstoffen, den Santenen, ausgeführt. Die Teresantalsäure besitzt demnach die Struktur einer tricyclischen Verbindung und zwar bevorzugt Semmler den »Campher«-Typus (I.).

```
           CH                          CH                           CH
   H2C<    |    >CH2       CO2H.C<     |    >CH2       CH3.C<       |    >CH2
I.   |  CH3.C.CO2H |   II.     |  CH3  CH2  |    III.      | CO2H  CH2   |
   HC------|------CH       CH3.C-------|------CH       CH3.C--------|------CH
          C.CH3                        CH                           CH
```

---

[1] Über Farbstoffe aus Formazylverbindungen vergl. Fichter und Schieß, B. 33, 747 [1901].

[2] H. v. Soden und Fr. Müller, Ar. 238, 353 [1900].

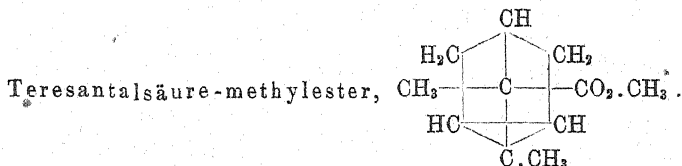
[3] M. Guerbet, C. r. 1900, I, 417.

[4] Semmler und Bartelt, B. 40, 4465, 4594 [1907]; 41, 125, 385 [1908]. — Semmler, B. 43, 1893 [1910]. — Semmler und Zaar, B. 44, 462 [1911].

äußerst schwer verseift, ja er kann auf solche Weise sogar aus dem Gemisch der beiden Ester isoliert werden.

Bei der Einwirkung von Bromwasserstoff auf Teresantalsäureester erhält man den Hydrobromester. Auch in diesem Falle entsteht beim Abkühlen eine feste Form neben einer flüssigen. Da die Halogenwasserstoff-Abspaltung mit Anilin hier glatter verläuft, so wurde gewöhnlich der Hydrobromester zur Darstellung des Iso-Teresantalsäureesters benutzt.

Experimenteller Teil.

Teresantalsäure-methylester,
$$\begin{array}{ccccc} & & CH & & \\ & H_2C & | & CH_2 & \\ CH_3- & | & -C- & | & -CO_2.CH_3 \, . \\ & HC & | & CH & \\ & & C.CH_3 & & \end{array}$$

Der Teresantalsäure-methylester wurde schon früher von Semmler und Bartelt[1]) aus teresantalsaurem Silber, durch Umsetzung mit Jodmethyl dargestellt. Um bequem größere Mengen des Esters zu gewinnen, versuchten wir die Alkohol-Salzsäure-Methode, doch entsteht hierbei viel Hydrochlor-teresantalsäureester; Kochen mit Alkohol und Schwefelsäure spaltet Kohlensäure ab und liefert Kohlenwasserstoffe. Mit dem Chlorid der Säure machten wir folgende Erfahrungen:

Teresantalsäurechlorid.

Die ersten Versuche mit Hilfe von Thionylchlorid, das Chlorid der Teresantalsäure darzustellen, wurden mit einer Säure vom Schmp. 157° ausgeführt, die wir in diesem Reinheitsgrade[2]) direkt bezogen. Dabei stellten wir fest, daß auch bei Anwendung eines ziemlichen Überschusses von Thionylchlorid stets nur die Hälfte der angewendeten Teresantalsäure chloriert, die andere Hälfte dagegen unverändert zurückgewonnen wurde.

Man trägt 1 Mol. Teresantalsäure in 2 Mol. Thionylchlorid ein, wobei starke Salzsäure-Entwicklung stattfindet. Man läßt 12 Stunden stehen, entfernt das überschüssige Thionylchlorid bei 50° im Vakuum und destilliert den Rückstand unter vermindertem Druck. Das Chlorid bildet eine farblose, stechend riechende Flüssigkeit, die unter 14 mm Druck zwischen 100—104° siedet.

Die auf diese Weise hergestellte Substanz ist sehr wahrscheinlich nicht völlig rein (wie aus der später folgenden Beschreibung der

---

[1]) Semmler und Bartelt, B. 40, 3102 [1907].

[2]) Von Heine & Co. in Leipzig bezogen.

Darstellung des Teresantalsäureesters aus dem Chlorid hervorgeht), ein Teil der bei der Reaktion entstehenden Salzsäure reagiert mit dem gebildeten Teresantalsäurechlorid, so daß nebenbei das Chlorid der Hydrochlor-teresantalsäure entsteht.

Es wurden auch Versuche mit 2½ und 3 Mol. Thionylchlorid mit gleichem Ergebnis ausgeführt. Später wiederholten wir den Versuch und benützten dazu Teresantalsäure einer neuen Sendung. Da diese Säure technisches Produkt war, reinigten wir sie durch Destillation unter vermindertem Druck. Sie siedet unter 12 mm zwischen 140—150°. Nach zweimaliger Destillation ist sie völlig rein und verändert den Schmelzpunkt von 155° auch bei wiederholtem Destillieren nicht mehr. Durch Krystallisation kann die Säure nur mit großen Verlusten gereinigt werden, da sie in sämtlichen organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich ist. Bei Verwendung einer derart gereinigten Säure wurde die ganze Menge in das Chlorid verwandelt.

Teresantalsäure-methylester.

Für die Darstellung des Teresantalsäureesters isolierten wir das Chlorid nicht, sondern gossen das nach 12-stündigem Stehen der Säure mit Thionylchlorid und Verjagen des letzteren im Vakuum erhaltene Reaktionsprodukt direkt in absoluten Methylalkohol. Dann wurde in Wasser gegossen, ausgeäthert, mit Magnesiumsulfat getrocknet und nach dem Verjagen des Äthers der Rückstand im Vakuum destilliert. Der so erhaltene Ester ist auch nach mehrmaliger Destillation stets halogenhaltig, was mit Sicherheit darauf schließen läßt, daß bei der Darstellung des Chlorids Hydrochlor-teresantalsäureester entstanden ist. Eine quantitative Trennung der beiden Ester durch Destillation ist uns in keinem Falle gelungen.

Weitere Versuche wurden mit Teresantalsäure und Phosphorpentachlorid angestellt.

Molekulare Mengen Phosphorpentachlorid und Teresantalsäure werden gemischt, wobei Verflüssigung erfolgt. Das Phosphoroxychlorid wird im Vakuum entfernt und der Rückstand in absoluten Methylalkohol eingetragen. Die Menge des auf diese Weise erhaltenen Esters ist aber sehr gering und das Produkt halogenhaltig.

Wir versuchten dann die Darstellung des Teresantalsäureesters durch Umsetzung des Natriumsalzes der Teresantalsäure mit Phosphoroxychlorid und Behandlung des auf solche Weise erhaltenen Chlorids mit Methylalkohol.

2 Mol. Natriumsalz werden in wenig trocknem Benzol suspendiert und dazu 1 Mol. Phosphoroxychlorid gegeben. Nach einstündigem Erwärmen auf dem Wasserbad gießt man die Masse in absoluten Methylalkohol. Bei der Aufarbeitung erhält man bei der Destillation im Vakuum wieder halogen-

haltigen Teresantalsäureester, der durch mehrmalige Destillation nicht halogenfrei wird.

In befriedigender Ausbeute ließ sich der Ester nur durch Behandlung der Teresantalsäure mit Dimethylsulfat und Alkali erhalten.

100 g Teresantalsäure werden in einer Auflösung von 57 g Natriumhydroxyd in 500 ccm Wasser gelöst. Man gibt alsdann 151 g Dimethylsulfat portionenweise unter kräftigem Umschütteln dazu, wobei starke Erwärmung erfolgt. Die Reaktion führt man durch halbstündiges Erwärmen auf dem siedenden Wasserbad zu Ende, wobei sich der Ester auf der wäßrigen Lösung als schwach gelbliches Öl abscheidet. Man trennt ihn nach dem Erkalten von der wäßrigen Lösung, äthert die alkoholische Lösung aus und vereinigt den Ätherauszug mit dem abgehobenen Ester. Nach dem Trocknen des rohen Esters mit Magnesiumsulfat wird er unter vermindertem Druck destilliert. Der Siedepunkt des reinen Esters liegt unter 9 mm Druck bei 85—88°. Die Ausbeute beträgt 78—80 g. Der Körper bildet eine wasserhelle Flüssigkeit von angenehmem, aromatischem Geruch. Er ist leicht löslich in allen gebräuchlichen Solvenzien. Die bei der Esterifizierung erhaltene alkalische Lösung enthält noch unveränderte Teresantalsäure, die man durch Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure zurückgewinnen kann. Sie wurde stets zur Darstellung von weiteren Mengen Ester verwendet.

Polarisation des *n*-Teresantalsäure-methylesters.

$d_4^{20} = 1.0305$.

Polarisation	C	D	E	F	$\frac{F}{C}$	F—C	$\lambda\alpha$
α	-49.66°	- 62.64°	- 73.98°	- 95.88°	—	—	—
$[\alpha]_{20}$ . . .	-48.19°	- 60.79°	- 71.79°	- 93.04°	1.93	44.[illegible]	67[illegible]
$[M]_{20}$ . . .	-86.74°	-109.42°	-129.22°	-167.47°	—	—	[illegible]

Polarisation des Teresantalsäure-esters in Benzol.

p = 10.0. $d_4^{20} = 0.8904$.

Polarisation	C	D	E	F	$\frac{F}{C}$	F—C	$\lambda\alpha$
α	- 4.49°	- 5.66°	- 6.71°	- 8.71°	—	—	—
$[\alpha]_{20}$ . . .	-50.43°	- 63.57°	- 75.36°	- 97.82°	1.94	47.39	678.0
$[M]_{20}$ . . .	-90.77°	-114.43°	-135.65°	-176.08°	—	—	—

Zur polarimetrischen Vergleichung wurde der Ester auch aus dem Silbersalz durch Umsetzung mit Jodmethyl dargestellt.

---

[1]) Für die Menthylester $\lambda\alpha$: 684 $\mu\mu$; vergl. Rupe, A. **409**, 337 [1915].

20 g des gut getrockneten teresantalsauren Silbers werden in einem Scheidetrichter mit 40 g Jodmethyl durch Schütteln vermischt. Nach kurzer Zeit erfolgt eine schwache Erwärmung auf 30—35°. Man läßt das Gemisch über Nacht stehen, äthert aus, destilliert den Äther und das überschüssige Jodmethyl ab und fraktioniert den Ester im Vakuum. Der Ester siedet unter 13 mm Druck bei 88.5—89.5°.

Polarisation des Teresantalsäure-esters aus dem Silbersalz.

$d_4^{20} = 1.0306$.

Polarisation	C	D	E	F	$\frac{F}{C}$	F—C	$\lambda\alpha$
α	-49.68°	- 62.64°	- 74.08°	- 96 00°	—	—	—
$[\alpha]_{20}$ . . .	-48 20°	- 60.78°	- 71.88°	- 93.15°	1.93	44.95	679.6
$[M]_{20}$ . . .	-86.76°	-109.40°	-129.38°	-167.67°	—	—	—

Es ergibt sich daraus, daß bei der Veresterung mit Dimethylsulfat ein optisch vollkommen reiner Körper erhalten wird.

Hydrochlor-teresantalsäure-methylester (Formel IV).

Die Darstellung dieses Körpers aus Hydrochlor-teresantalsäure [1]) bereitete große Schwierigkeiten, da die gebräuchlichen Veresterungsmethoden sehr schlechte Ausbeuten liefern. Das einzig in Betracht kommende gute Verfahren beruht auf der Behandlung des Teresantalsäure-methylesters mit gasförmiger trockner Salzsäure.

In eine Lösung von 15 g Teresantalsäure-methylester in 40 ccm Methylalkohol [2]) wird unter Eiskühlung trockner Chlorwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Man läßt dann 24 Stunden in der Kälte stehen, gießt auf Eis, äthert aus und trocknet die ätherische Lösung mit geglühtem Magnesiumsulfat. Da der Hydrochlor-teresantalsäure-methylester leicht Salzsäure abspaltet, destillierten wir den Äther im Wasserbad bei 50—60° ab und verjagten die letzten Spuren sowie eventuell geringe Mengen von Methylalkohol und Salzsäure unter Evakuieren bei 50—60°. Unter vermindertem Druck kann die Verbindung nicht destilliert werden, da sie sich, wie zahlreiche Versuche zeigten, dabei allmählich in ein Gemisch von Iso-Teresantalsäure-ester (s. weiter unten) und Teresantalsäure-ester umwandelt. Durch Destillation unter gewöhnlichem Druck geht die Salzsäure-Abspaltung bedeutend schneller vor sich. Schon nach zweimaliger Destillation von 15 g Hydrochlor-teresantalsäure-ester erhielten wir eine Drehung von $[\alpha]_D = -100.26°$.

[1]) F. Müller, Ar. 238, 375 [1900].

[2]) Das Lösen in Methylalkohol ist, wie sich später zeigte, ganz unnötig.

Das Gemisch der beiden Hydrochlorester hat $[\alpha]_D = -21.62°$, Iso-Teresantalester $[\alpha]_D = -102.6°$.

Bei dieser Salzsäure-Anlagerung an Teresantalester entstehen nun zwei isomere Hydrochlorester, von denen der eine fest und der andere flüssig ist. Kühlt man nämlich den rohen Hydrochlorester auf 0° ab, so erstarrt ein Teil und kann unter Eiskühlung abgenutscht werden. So erhielten wir aus 52 g rohem Hydrochlorester 40 g flüssige Anteile und ca. 12 g eines festen weißen Körpers. Aus dem abgesogenen flüssigen Anteil kann durch wiederholtes Abkühlen und Absaugen noch mehr von der festen Form erhalten werden. Letztere wurde dann auf Ton abgepreßt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Die Substanz krystallisiert in prächtigen weißen Blättchen, die bei 68° schmelzen und einen campherartigen Geruch besitzen.

Bei Zimmertemperatur flüssiges Gemisch der beiden Ester.

0.2420 g Sbst.: 0.1601 g AgCl.

$C_{11}H_{17}O_2Cl$. Ber. Cl 16.39. Gef. Cl 16.37.

Fester α-Hydrochlorester.

0.1344 g Sbst.: 0.3002 g CO_2, 0.0927 g H_2O.

$C_{11}H_{17}O_2Cl$. Ber. C 60.97, H 7.83.

Gef. » 60.91, » 7.73.

0.1117 g Sbst.: 0.0752 g AgCl.

$C_{11}H_{17}O_2Cl$. Ber. Cl 16.39. Gef. Cl 16.56.

Der α-Hydrochlorester ist auch unter vermindertem Druck ohne Zersetzung destillierbar, er siedet unter 10 mm Druck zwischen 125—127°. Der flüssige β-Hydrochlorester riecht ähnlich wie Teresantalsäureester. Er ist löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln wie auch der α-Hydrochlorester.

Polarisation des festen α-Hydrochloresters in Benzol.

$p = 10.0$. $d_4^{20} = 0.8997$.

Polarisation	C	D	E	F	$\frac{F}{C}$	F—C	$\lambda\alpha$
α	+ 0.65°	+ 0.83°	+ 0.94°	+ 1.29°	—	—	—
$[\alpha]_{20}$ . . .	+ 7.22°	+ 9.22°	+10.45°	+14.33°	1.98	7.11	655.0
$[M]_{20}$ . . .	+15.63°	+19.96°	+22.62°	+31.02°	—	—	—

Hydrobrom-teresantalsäure-methylester.

Für die Darstellung des weiter unten beschriebenen Esters der Iso-Teresantalsäure stellten wir uns den Hydrobromester dar, da sich die Bromwasserstoff Abspaltung mit Anilin viel glatter vollzieht als die Salzsäure-Abspaltung aus dem Hydrochlorester.

20 g Teresantalsäure-methylester werden (ohne Anwendung eines Lösungsmittels) unter Eiskühlung mit gasförmigem, über Bromcalcium getrocknetem Bromwasserstoff vollständig gesättigt. Man läßt dann 12 Stunden stehen, gießt das Reaktionsprodukt in Eiswasser und äthert aus. Dann wird mit Magnesiumsulfat getrocknet und der Äther bei 50—60° abdestilliert. Der rohe Hydrobromester bildet eine schwach gelbe, dicke Flüssigkeit vom Geruch des Teresantalsäureesters. Unter vermindertem Druck kann er ohne Zersetzung nicht destilliert werden, doch geht aus der Halogenbestimmung des rohen Esters hervor, daß ein reiner Körper entstanden ist.

0.1768 g Sbst.: 0.1286 g AgBr.

$C_{11}H_{17}O_2Br$. Ber. Br 30.65. Gef. Br 30.87.

Kühlt man frisch bereiteten Hydrobromester auf —10° ab, so scheidet sich ein weißer Körper aus, der sich unter Kühlung absaugen läßt, er wird jedoch sehr rasch an der Luft braun, zerfließt bei 20° und läßt sich nicht krystallisieren.

Iso-Teresantalsäure-methylester.

20 g Hydrobrom-teresantalsäureester (von dem in der Kälte sich ausscheidenden festen Körper war nicht abgetrennt worden) werden mit 20 g Anilin ½ Stunde im Ölbad auf 200—210° (Badtemperatur) erhitzt. Nach dem Erkalten des Reaktionsgemisches erstarrt der Kolbeninhalt zum größten Teil unter Abscheidung von Anilinbromhydrat. Man trägt die Masse in verdünnte kalte Schwefelsäure ein, um das überschüssige Anilin zu lösen, äthert das entbromte Produkt aus, wäscht mit Soda und trocknet die ätherische Lösung mit Kaliumcarbonat. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibt ein rotes dickes Öl, das unter vermindertem Druck destilliert wird. Bei der ersten Destillation fängt man den unter 12 mm zwischen 90—115° siedenden Anteil auf. Der im Kolben bleibende Rückstand bildet eine zähe rote Masse. Bei der zweiten Destillation geht der größte Teil unter 12 mm Druck zwischen 100—104° über, ist aber noch etwas halogenhaltig. Völlig halogenfrei erhält man den Körper erst nach 3—4-maliger Destillation aus einem Claisen-Kolben, in dessen zweites Rohr Glasperlen gefüllt wurden. Der Siedepunkt der ganz reinen Verbindung liegt unter 10 mm Druck bei 93.5—94.5°. Der Ester bildet eine farblose Flüssigkeit, die den Geruch des Teresantalsäure-esters besitzt. Er ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln löslich.

0.1595 g Sbst.: 0.4301 g CO_2, 0.1241 g H_2O.

$C_{11}H_{16}O_2$. Ber. C 73.33, H 8.89.

Gef. » 73.54, » 8.72.

Eine Probe des Hydrobrom-teresantalsäure-esters, der durch starkes Abkühlen und Absaugen in der Kälte von der festen Verbindung

größtenteils befreit worden war, lieferte nach der Behandlung mit Anilin einen Ester von $[\alpha]_D = -104.63-107.44^0$, während das nicht weiter behandelte Hydrobromid (also das Gemisch) einen Ester von $[\alpha]_D = -108.50^0$ ergab; diese letztere Zahl stimmt fast genau überein mit der Polarisation eines Esters, der aus der freien Iso-Teresantalsäure über das Silbersalz erhalten worden war (s. unten).

Polarisation des Iso-Teresantalsäure-methylesters.

$d_4^{20} = 1.0264$.

Polarisation	C	D	E	F	$\frac{F}{C}$	F−C
α	- 83.47⁰	-107.40⁰	-128.60⁰	-171.78⁰	—	—
$[\alpha]_{20}$	- 81.32⁰	-104.63⁰	-125.29⁰	-167.37⁰	2.05	86.05
$[M]_{20}$	-146.38⁰	-188.33⁰	-225.52⁰	-301.27⁰	—	—

Auch dieser Ester wurde noch aus dem Silbersalz der weiter unten beschriebenen Iso-Teresantalsäure durch Umsetzung mit Jodmethyl dargestellt. Zu erwähnen ist noch, daß sich das Silbersalz der Iso-Säure am Licht bedeutend schneller violett färbt als das Silbersalz der Teresantalsäure; der so erhaltene Methylester der Iso-Säure siedet unter 10 mm Druck bei 91—92⁰.

Polarisation des Iso-Teresantalsäure-esters aus dem Silbersalz.

$d_4^{20} = 1.0269$.

Polarisation	C	D	E	F	$\frac{F}{C}$	F−C	$\lambda\alpha$
α	- 86.72⁰	-111.60⁰	-133.76⁰	-178.88⁰	—	—	—
$[\alpha]_{20}$ . . .	- 84.51⁰	-108.75⁰	-130.34⁰	-174.31⁰	2.06	89.80	641
$[M]_{20}$ . . .	-152.12⁰	-195.75⁰	-234.61⁰	-313.76⁰	—	—	

Da diese Drehungen etwas höher liegen als die des direkt erhaltenen Esters, so geht daraus hervor, daß die Darstellung aus der Säure über das Silbersalz eine Reinigung bedeutet. Vielleicht enthielt der zuerst erhaltene Ester noch eine Spur Chlor.

Auch aus dem festen α-Hydrochlor-teresantalester wurde mit Anilin derselbe Iso-Ester gewonnen.

12 g reiner fester Hydrochlor-teresantalsäure-ester werden mit 12 g Anilin nach der oben beschriebenen Weise behandelt.

Der auf solche Weise gewonnene Ester siedet im Vakuum unter 12 mm zwischen 94—96⁰ und besitzt den Geruch des Teresantalsäure-esters.

Polarisation des Iso-Teresantalsäure-esters aus dem α-Hydrochlorester.

$d_4^{20} = 1.0272$.

Polarisation	C	D	E	F	$\frac{F}{C}$	F—C
α	− 82.38°	−105.54°	−126.38°	−168.76°	—	—
$[\alpha]_{20}$	− 80.19°	−102.64°	−123.03°	−164.29°	2.04	84.10
$[M]_{20}$	−144.34°	−184.75°	−221.45°	−295.72°	—	—

0.1703 g Sbst.: 0.4560 g CO_2, 0.1329 g H_2O.

$C_{11}H_{16}O_2$. Ber. C 73.33, H 8.89.
Gef. » 73.03, » 8.73.

Wird das flüssige Gemisch von α- und β-Hydrochlorester mit Anilin behandelt, so wird ein Iso-Teresantalester von geringerer Drehung erhalten: $[\alpha]_D^{20} = -91.00°$. Dies rührt davon her, daß die Halogenwasserstoff-Abspaltung hier — besonders bei dem β-Ester — schwieriger erfolgt als mit dem Hydrobromester. Der niedriger drehende Körper enthält sicher etwas Teresantalsäure-ester.

Iso-Teresantalsäure.

18 g des Iso-Esters werden 3 Stunden mit 80 ccm alkoholischem Kali[1]) unter Rückfluß gekocht. Dann gießt man in Wasser und äthert geringe Mengen unverseiften Esters aus. Die alkalische Lösung wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wobei sich ein voluminöser weißer Niederschlag der neuen Säure ausscheidet. Er wird abgenutscht und nach dem Waschen mit Wasser auf Ton getrocknet. Alsdann destilliert man die Säure im Vakuum. Sie siedet unter 12 mm zwischen 145—155°. Sie bildet eine weiße krystallinische Masse vom Schmp. 141.5°. Auch nach mehrmaliger Destillation im Vakuum blieb der Schmelzpunkt von 141.5° konstant, während der Schmelzpunkt der *n*-Säure bei 155° liegt. Gegenüber Kaliumpermanganat zeigt die neue Säure die gleiche große Beständigkeit wie die *n*-Teresantalsäure.

0.1520 g Sbst.: 0.4022 g CO_2, 0.1163 g H_2O.

$C_{10}H_{14}O_2$. Ber. C 72.29, H 8.43.
Gef. » 72.16, » 8.57.

[1]) 1 Tl. KOH in 3 Tln. $CH_3.OH$.

Verseifung des Hydrochloresters (Gemisch der beiden Ester) mit alkoholischem Kali.

6 g Hydrochlorester-Gemisch werden mit 25 ccm alkoholischem Kali 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Dann wird in Wasser gegossen, wobei sich fester α-Hydrochlorester ausscheidet. Man filtriert ihn ab und reinigt ihn durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol. Schmp. 68°. Die alkalische Lösung wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, die ausgefallene Säure wird abfiltriert und auf Ton getrocknet. Man destilliert sie alsdann im Vakuum. Unter 12 mm destilliert sie zwischen 145—155°; ihr Schmelzpunkt liegt bei 141.1°, es ist also Iso-Säure entstanden.

Wir lassen noch eine tabellarische Zusammenstellung der Drehungen der isomeren Ester und Säuren folgen; obgleich die Werte für die neuen Iso-Ester, je nach der Darstellungsweise, etwas divergieren, so ist doch an der Identität dieser Substanzen nicht zu zweifeln angesichts der großen Unterschiede gegenüber der Drehung des *n*-Teresantalsäure-esters.

	$[\alpha]_D^{20}$	$\lambda\alpha$
Iso-Teresantalsäure-ester aus d. Hydrobromester, ausgefroren	—104.63°	
» » » » » nicht »	—105.33°	
» » » » » über das Ag-Salz	—108.75°	641.0
» » » » α-Hydrochlorester	—102.64°	
n-Teresantalsäure-ester in Benzol	— 63.57°	678 0
n- » aus dem Ag-Salz	— 60.78°	679.6
n- » destilliert	— 60.79°	679.0
Iso-Teresantalsäure in Benzol (drch. Verseifung d. Esters erhalt.)	—127.58°	640.0
n- » » » » » » » »	— 76.60°	684.7
α-Hydrochlor-teresantalsäure-methylester (in Benzol) . . .	— 9.22°	655.0

Man sieht daraus, daß die Kurven der Rotationsdispersionen der *n*-Teresantalsäure und ihres Esters einerseits, der Iso-Säure und ihres Esters andererseits zwei verschiedene Typen bilden, deren charakteristische Wellenlängen rund 40 $\mu\mu$ von einander verschieden sind.

Im Folgenden seien noch einige Versuche erwähnt, welche noch nicht als vollkommen abgeschlossen betrachtet werden können[1]).

Teresantalsäure-ester-Dibromid (Dibrom-dihydr-oteresantalsäure-methylester).

Läßt man zu durch Eis gut gekühltem Teresantalsäure-methylester langsam Brom tropfen, so wird das Halogen anfangs rasch und unter Zischen aufgenommen, wobei eine nur sehr schwache Bromwasserstoff-Entwicklung wahrgenommen werden kann. Später verläuft die Bromabsorption langsamer. Sind 2 Atome Brom eingetragen, so läßt man noch einige Stunden stehen, wäscht mit

[1]) Sie können erst nach dem Kriege fortgesetzt werden, wenn wieder Ausgangsmaterial erhalten werden kann.

Bisulfitlösung, nimmt in Äther auf, wäscht mit Wasser gründlich durch, trocknet mit Magnesiumsulfat und verjagt den Äther im Vakuum. Da das zurückbleibende schwach gelbe Öl nach längerem Stehen im Vakuum über Schwefelsäure nicht fest wurde und sich nicht destillieren ließ, wurde eine Analyse ausgeführt; sie stimmte annähernd auf ein Dibromid.

0.1536 g Sbst.: 0.1624 g AgBr.

$C_{11}H_{16}O_2Br_2$. Ber. Br 47.06. Gef. Br 45.00.

Versuche, mit Hilfe von alkoholischem Kali aus diesem Körper das Brom herauszunehmen, ergaben kein klares Bild des hierbei sich abspielenden Vorganges, die Reaktion scheint ziemlich kompliziert zu verlaufen.

Reduktion des Hydrobrom-teresantalsäure-esters.

10 g Hydrobrom-teresantalsäure-methylester wurden in 50 ccm Eisessig gelöst, allmählich mit 25 g Zinkstaub verrührt; die Temperatur stieg dabei auf 40—45°. Nachdem noch 3 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt worden war, wurde ausgeäthert und der Lösung die Essigsäure durch Ausschütteln mit Bicarbonat entzogen. Nach dem Trocknen und Verjagen des Äthers erwies sich das Reaktionsprodukt als ganz halogenfrei; durch Destillation unter vermindertem Druck konnte eine einheitliche Substanz nicht erhalten werden, deshalb wurde die ganze Menge durch Kochen mit alkoholischem Kali verseift. Hierbei wurde eine Säure erhalten, die nach der Reinigung den Schmp. 141.5° besaß, mithin Iso-Teresantalsäure war. Eine Reduktion hatte also nicht stattgefunden, sondern es war bloß Bromwasserstoff abgespalten worden.

Bei der Aufarbeitung des Einwirkungsproduktes von Anilin auf Hydrochlor- oder Hydrobrom-teresantalsäure-ester bleibt nach dem Abdestillieren des rohen Esters der Iso-Teresantalsäure eine rote, klebrige, harzartige Masse im Kolben zurück; so unerfreulich diese Substanz aussieht, so läßt sie sich doch durch Destillation unter vermindertem Druck leicht reinigen, wobei nur wenig Harzrückstand bleibt. Unter 11.5 mm Druck ging bei der ersten Destillation die Substanz von 195—200° über, bei der zweiten und dritten Destillation zeigte sie den Sdp. 204—205° unter 11 mm. Schwach gelbes, sehr dickes und zähflüssiges Öl, frei von Halogen.

0.1923 g Sbst.: 10.4 ccm N (19°, 728 mm).

$C_{16}H_{19}ON$. Ber. N 5.81. Gef. N 5.92.

Die beste Ausbeute an diesem Körper wurde erzielt, als 10 g Hydrobromester mit 10 g Anilin während 2 Stdn. auf 200—205° erwärmt wurden. Nach der Analyse ist hier also ein Teresantalsäure-anilid entstanden.

Bei der Destillation dieses Körpers ging in den Vorlauf eine Substanz, welche fest wurde und einen starken, campherartigen Geruch besaß; man trennte sie zweckmäßig von dem rohen Anilide durch Destillation mit Wasserdampf. Sie ließ sich, nach dem Abpressen auf Ton, aus verdünntem Alkohol umkrystallisieren und bildete dann weiße Plättchen, welche unscharf bei 187—190° schmolzen. Zur Analyse und genaueren Untersuchung reichte das Material nicht. Hydrochlor-teresantalsäure schmilzt bei 197°; doch ist unsere Substanz mit dieser Säure zweifellos nicht identisch, da sie in Soda in der Kälte nicht löslich ist.

Das Anilid wurde mit einer Mischung von 4 Tln. roher Salzsäure und ein Tl. Wasser und soviel Alkohol, daß alles in Lösung geht, während einer halben Stunde gekocht. Versetzte man dann die rote Lösung nach dem Erkalten mit Wasser, so fiel ein rötliches Öl aus, das beim Stehen, rasch nach Animpfen mit einigen Krystallen, zu weißen Blättchen erstarrte. Sie wurden nach dem Absaugen umkrystallisiert, indem sie auf dem Wasserbade mit etwas Wasser zum Schmelzen erwärmt und dann durch Zusatz von Alkohol zur Lösung gebracht wurden. Große, kreideweiße Spieße, zu Platten vereinigt. Schmp. 84—86°.

0.1735 g Sbst.: 0.5079 g CO_2[1]), 0.2417 g Sbst: 0.1090 g H_2O. — 0.1618 g Sbst.: 8.85 ccm N (15°, 732.5 mm).

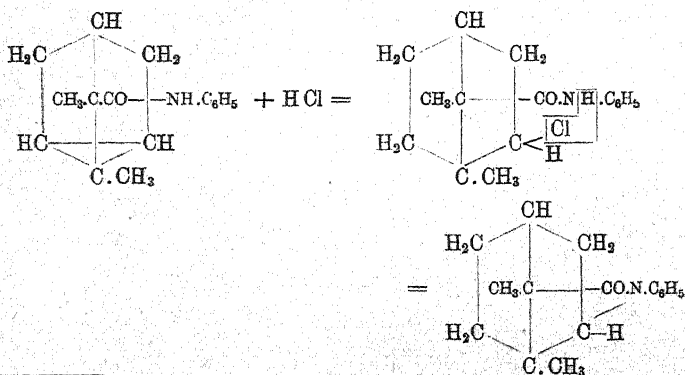
$C_{16}H_{19}ON$. Ber. C 79.57, H 7.93, N 5.82.
Gef. » 79.84, » 7.82, » 6.02.

Gemäß der Analyse ist hier ein dem oben beschriebenen Anilid isomerer Körper entstanden. Das Nächstliegende wäre die Annahme, es habe sich bei dem Kochen mit Salzsäure Chlorwasserstoff angelagert unter Öffnung der einen cyclischen Bindung, worauf unter Wiederabspaltung von Chlorwasserstoff eine Ringbildung mit Hilfe des Imidwasserstoffes des Anilids eintrat:

CH
H_2C — CH_2
$CH_3.C.CO$— —$NH.C_6H_5$ + HCl =
HC — CH
$C.CH_3$

CH
H_2C — CH_2
$CH_3.C$ — —$CO.N$|H|$.C_6H_5$
H_2C — $C<$ |Cl| H
$C.CH_3$

CH
H_2C — CH_2
= $CH_3.C$ — —$CO.N.C_6H_5$
H_2C — C—H
$C.CH_3$

---

[1]) Der Körper ist sehr schwer verbrennlich. Die Analyse wurde von Hrn. stud. phil. Kägi mit feuchtem Sauerstoff ausgeführt.

Da aber der gleiche neue Körper, nur weniger glatt, beim Kochen des Anilids mit alkoholischer (40-prozentiger) Schwefelsäure sich bildet — die Ausbeute ist nach diesem Verfahren weniger gut —, so erfolgt entweder intermediär eine Anlagerung von Wasser, oder aber der Anilinrest addiert sich selbst an die zweite cyclische Bindung.

---

270. Oskar Baudisch und Arthur Baron Hoschek: Über die Autoxydation von Indolen im Tageslicht.

(Eingegangen am 17. Oktober 1916.)

Die vorliegende Arbeit wurde von dem einen von uns (O. Baudisch) in den Frühjahrsferien 1913 in Bologna begonnen. Es kamen die von den beiden Chemikern Ciamician und Silber im Herbst des Jahres 1912 angesetzten Belichtungsflaschen, welche α-Methyl-indol in einer Sauerstoff-Atmosphäre enthielten, zur Verarbeitung. Dann übernahm Hr. Baron Hoschek[1]) unter meiner Leitung diese Arbeit und führte sie schließlich im Verlaufe des ersten Kriegsjahres in Graz allein zu Ende.

Bei den von uns angesetzten Belichtungsversuchen wurde immer folgendermaßen vorgegangen:

Je 5 g α-Methyl-indol wurden in 200 ccm destilliertem Wasser in möglichst hellen Rundkolben suspendiert, worauf Sauerstoff durch die capillar ausgezogenen Flaschenhälse bis zur vollständigen Verdrängung der Kolbenluft eingeleitet wurde. Die Capillaren wurden nun zugeschmolzen und die Flaschen an sonnenreichen Plätzen aufgestellt.

Nachdem wir sowohl in Bologna, als auch auf dem Chemiegebäude in Zürich und ferner in Davos am Schatzalp-Sanatorium[2]) solche Belichtungskolben aufgestellt hatten, so konnten wir über die Intensität der Strahlenwirkung Vergleiche anstellen. Es zeigte sich mit auffallender

---

[1]) Inaug.-Dissertat., Univ. Zürich, 1915.— Hrn. Prof. Dr. G. Ciamician und Hrn. Dr. P. Silber danke ich für die freundliche Aufnahme und die liebenswürdige Gastfreundschaft. Später hat auch Hr Arth. Baron Hoschek in den Osterferien bei den genannten Herren freundliche Aufnahme gefunden.
Oskar Baudisch.

[2]) 10 Kolben waren am Schatzalp-Sanatorium (oberhalb Davos) während der Monate November bis Januar 1914 aufgestellt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, der Verwaltung des Sanatoriums, besonders aber den HHrn. Dr. med. Neumann und Dr. med. Real, bestens zu danken. Es wurde am Dach des Schatzalp-Sanatoriums eine praktische Einrichtung zur Anbringung der Belichtungskolben gebaut. Über andere Belichtungsergebnisse der intensiv wirkenden Höhensonne am Schatzalp-Sanatorium werde ich später berichten.
Oskar Baudisch

Deutlichkeit, daß die Winter-Höhensonne am Schatzalp-Sanatorium (2000 m ü. M.) bedeutend intensiver lichtchemisch wirkte als die überaus heiße Sommersonne von Bologna.

Das im Wasser suspendierte, schneeweiße α-Methyl-indol wird an einem sonnenreichen Tage schon in wenig Stunden rostbraun gefärbt, während das Wasser grünlichgelb fluoresciert.

Nach 3—4-monatlicher Bestrahlung sind die Kolbeninhalte schwarzbraun gefärbt und reif zur Verarbeitung.

Beim Öffnen der Flaschen wird die Luft scharf eingesogen, was auf den Verbrauch des Sauerstoffs hinweist.

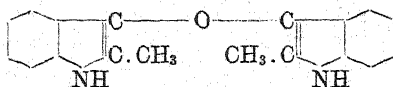
Die braunroten Krusten werden von der ebenso gefärbten Flüssigkeit durch Absaugen getrennt und der feste Körper K solange mit destilliertem Wasser gewaschen, bis das Waschwasser neutral abfließt. (Filtrat + Waschwasser) F. Der feste Körper K wird im Vakuum-Exsiccator scharf getrocknet und feinst gepulvert. In dem kakaobraunen Pulver sieht man immer feine Nädelchen von unverändertem α-Methyl-indol herausblitzen.

Die Verarbeitung von K kann vorteilhaft mit Benzol oder mit Eisessig geschehen. Die Eisessig-Methode hat sich schließlich als einfacher erwiesen und soll deshalb hier näher ausgeführt werden.

Es werden Portionen von je 5—10 g des feingepulverten und getrockneten Rückstandes K mit je 40 ccm Eisessig digeriert. Die dunkelrotbraune Eisessiglösung E wird von dem ungelöst gebliebenen Teil U abfiltriert.

U ist in rohem Zustande schmutzig-gelb gefärbt, wird aber durch 3—4-malige Krystallisation aus heißem Alkohol mit wenig Tierkohle leuchtend canariengelb. Aus Aceton erhält man bei langsamer Krystallisation lange, rhombische Krystalle, die Schwefel täuchend ähnlich sehen. Schmp. 210°

Die aus dem Belichtungsprodukt isolierte gelbe Verbindung ist nach Analyse und Molekulargewichts-Bestimmung als Bis-[α-methyl-β-indolyl]-äther,

```
         C——————O——————C
         ‖             ‖
(C6H4)   C.CH3   CH3.C   (C6H4)
    \   /             \   /
     NH                NH
```

anzusprechen.

Analysen (Mikroanalysen nach Pregl):

4.644 mg Sbst.: 13.345 mg CO_2, 2.445 mg H_2O. — 4.172 mg Sbst.: 11.997 mg CO_2, 2.241 mg H_2O. — 3.521 mg Sbst.: 0.318 ccm N (17.5°, 709 mm). — 4.026 mg Sbst.: 0.369 ccm N (17.5°, 709 mm).

$C_{18}H_{16}ON_2$.	Ber.	C 78.26,	H 5.79,	N 10.14.
	Gef.	» 78.37, 78.43,	» 5.89, 5.96,	» 9.90, 10.06.

Mikro-Molekulargewichtsbestimmung:

(L) Aceton = 1.201 g. (K) Konstante = 16.7°. $M = 100 \frac{sK}{\Delta L}$.

I. (s) Substanz: a = 11.02 mg, b = 21.31 mg, (Δ) Erhöhungen Δ_a = 0.058°, Δ_{a+b} = 0.106°, M_a = 264, M_b = 280.

II. Substanz: a = 13.11 mg, b = 23.94 mg, Δ_a = 0.066°, Δ_{a+b} = 0.113 mg, M_a = 276, M_b = 295. (L) Aceton = 1.201 g. (K) Konstante = 16.7.

Ber. für $C_{18}H_{16}ON_2$ = 276. Gef. (Mittelwert = 279.)

Die Eigenschaften der neuen Verbindung stehen mit der angegebenen Konstitutionsformel in gutem Einklang.

Verdünnte Mineralsäuren färben die Lösungen des gelben Körpers intensiv rot, was höchstwahrscheinlich durch Addition von Säuremolekülen an die Imid-Stickstoffe zu deuten ist. Die neue Verbindung liefert keine Pikrate, was bekanntlich darauf hinweist, daß sowohl die α- als auch die β-Stellung im Indolmolekül besetzt sind.

Durch Oxydation des gelben Körpers erhält man *N*-Acetyl-anthranilsäure. Die Oxydation wurde folgendermaßen ausgeführt:

1 g von K in 25 ccm destilliertem Wasser suspendiert und mit 5 ccm ca. 50-prozentiger Kalilauge alkalisiert, wird mit einer Lösung von 2 g Kaliumpermanganat in 50 ccm Wasser oxydiert. Am Rückflußkühler kocht man bis zu smaragdgrüner Färbung der Lösung, läßt dann vollkommen erkalten und filtriert dann erst vom ausgeschiedenen Braunstein ab. Mit wenigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure wird nun angesäuert, was einen Farbenumschlag in weingelb bewirkt. Nach kaum einer Minute scheiden sich eine große Menge goldglänzender Krystallblättchen aus, daß die Flüssigkeit geradezu breiig wird. Der Schmelzpunkt der abgesaugten Krystalle beträgt 179°. Aus dem Filtrat gewinnt man mit Äther noch einen beträchtlichen Anteil des Oxydationsproduktes.

Der rötlichgelbe Körper wird mit heißem Benzol gereinigt und zeigt den konstanten Schmp. 185°. Er erweist sich durch den Vergleich mit einem Kontrollpräparat als *N*-Acetyl-anthranilsäure.

Durch Reduktion des gelben Körpers mit Zinn und Salzsäure, erhält man Dihydro-methylketol.

Die dunkelrotbraune Eisessiglösung E (s. S. 2580) wurde zur Trockne abgedampft, und mit dem dunkelroten Rückstand wurden die verschiedensten Krystallisationsversuche angestellt. Es blieben aber alle Bemühungen erfolglos. Zur Reinigung des amorphen roten Körpers nahmen wir nun viele Umfällungen mit Ammoniak und Salzsäure vor und krystallisierten zum Schluß öfters aus kochendem Nitrobenzol. Die so erhaltene rote Verbindung vom Zersetzungspunkt 230° wurde analysiert und ihr Molekulargewicht bestimmt.

Mikroanalyse nach Pregl:

4.372 mg Sbst.: 11.955 mg CO_2, 2.17 mg H_2O. — 4.813 mg Sbst: 0.383 ccm N (18°, 731 mm).

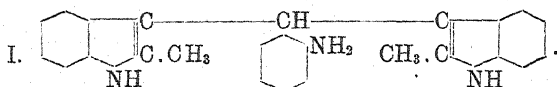
Gef. N 8.98, C 74.58, H 5.55.

271. Arthur Baron Hoschek: Kondensation von Indolen mit aromatischen Aldehyden.

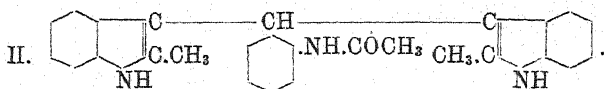
(Eingegangen am 17. Oktober 1916.)

Gleichzeitig mit der voranstehend publizierten Arbeit »Über die Autoxydationen von Indolen im Tageslicht« wurden die folgenden Kondensationen von Indolen mit aromatischen Aldehyden ausgeführt. Es schien zunächst, als ob bei der Autoxydation von α-Methyl-indol [Acetyl-*o*-amino]-benzaldehyd gebildet würde, der nun weiter mit dem noch unveränderten Indol reagierte.

Es wurde deshalb zunächst ein Molekül *o*-Amino-benzaldehyd mit zwei Molekülen α-Methyl-indol im Einschmelzrohr zur Reaktion gebracht. Aus dem Reaktionsgemisch konnte sehr leicht ein schneeweißer, bei 250° schmelzender Körper isoliert werden, welchem nach Analyse und chemischen Eigenschaften die folgende Strukturformel zukommen dürfte:

I. [Strukturformel: C—CH—C; $C.CH_3$, NH; $C_6H_4.NH_2$; $CH_3.C$, NH]

β,β'-[*o*-Amino-benzyliden]-bis-[α-methyl-indol].

Genau so erhält man durch Kondensation von zwei Molekülen α-Methyl-indol mit einem Molekül [Acetyl-*o*-amino]-benzaldehyd das β,β'-[*o*-Acetylamino-benzyliden]-bis-[α-methyl-indol]:

II. [Strukturformel: C—CH—C; $C.CH_3$, NH; $C_6H_4.NH.COCH_3$; $CH_3.C$, NH]

Aus dem β,β'-[*o*-Amino-benzyliden]-bis-[α-methyl-indol] (I.) wurde auch das Chlorhydrat, $C_{25}H_{23}N_3, 3HCl$, hergestellt und analysiert. Es fällt aus der warmen salzsauren Lösung beim Erkalten in hellgrauen Nadeln aus, die durch Waschen mit absolutem Alkohol gereinigt werden. Grauweiße, perlmutter- oder fettglänzende Nadeln, bisweilen Blättchen.

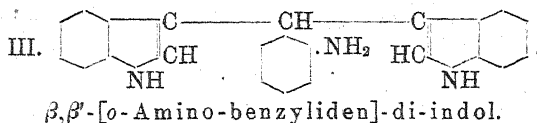
Das Acetylderivat (II.) schmilzt nach sehr häufigem Umkrystallisieren aus Benzol konstant bei 210°. Der im reinen Zustande schneeweiße Körper wird schon durch die geringsten Spuren Säure rosa bis rot gefärbt. Er wird am besten in einer Ammoniak-Atmosphäre aufbewahrt.

Das Kondensationsprodukt aus zwei Molekülen Indol mit einem Molekül *o*-Amino-benzaldehyd wurde als Chlorhydrat aus dem Reaktionsgemisch isoliert. In Alkohol gelöst, wird es durch

ammoniakalisches Wasser leicht verseift. Die freie Base krystallisiert aus Alkohol in hellgelben Blättchen, die bei 97° schmelzen. Am Licht ist die Verbindung nur kurze Zeit beständig.

Da bei der Kondensation von einem Molekül Indol mit einem Molekül *o*-Amino-benzaldehyd die gleiche Verbindung erhalten wurde, so mußte zur Bestimmung der Konstitutionsformel eine Molekulargewichtsbestimmung vorgenommen werden. Die folgende Formel entspricht allen Bedingungen:

```
        /\____C________CH________C____/\
III.   |  |   ||        /\ .NH2  ||   |  |.
        \/\__/CH       |  |     HC\__/\/
          NH            \/          NH
```

β,β'-[*o*-Amino-benzyliden]-di-indol.

Kondensationsversuche von Skatol mit *o*-Amino-benzaldehyd führten zu keinem günstigen Resultat, nachdem bisher alle Isolierungsversuche der eventuell entstandenen Reaktionsprodukte erfolglos blieben.

Experimenteller Teil.

I. α-Methyl-indol mit *o*-Amino-benzaldehyd.

Es wurden 9.2 g (2 Mol.) reines Methyl-indol mit 5 g (1 Mol.) frisch bereitetem *o*-Amino-benzaldehyd im Bombenrohr gemischt. Nach wenigen Augenblicken beobachtet man ein Erweichen des Gemisches, das dadurch ein feuchtes Aussehen erhält. In lauwarmes Wasser getaucht, war bald die ganze Masse zu einer grünen Flüssigkeit geschmolzen. Versuche, das Kondensationsprodukt zu isolieren, verliefen vollkommen negativ. Es wurden stets nur die Ausgangsverbindungen wiedererhalten. Es scheint die Erscheinung der Verflüssigung somit nur physikalischer Art, ähnlich dem Verhalten von eutektischen Gemischen, gewesen zu sein.

Nun wurde das Bombenrohr zugeschmolzen und während 4 Stunden auf 160° erhitzt. Das erkaltete Produkt stellt eine gelbbraune, seidenglänzende, dehnbare Masse vor, die an der Luft sofort spröde wird. Nach dem Pulverisieren wird partienweise mit Benzol gekocht und stehen gelassen, es scheidet sich bald ein Körper von mehr oder minder weißer Farbe aus. Schmp. 245°.

Nach 2—3-maligem Umkrystallisieren aus Benzol ist der Schmelzpunkt bei 250° konstant. Die Verbindung ist schneeweiß.

Analyse (Mikroanalyse nach Pregl):

I. Sbst. (im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure getrocknet): 4.268 mg; CO_2 12.885 mg, H_2O 2.37 mg; C 82.34, H 6.21. — II. Sbst.: 4.420 mg; 0.454 ccm N bei 724 mm (20°, 11.40 N).

$C_{25}H_{23}N_3$. Ber. C 82.18, H 6.34, N 11.50.
Gef. » 82.34, » 6.21, » 11.40.

II. α-Methyl-indol mit [Acetyl-o-amino]-benzaldehyd.

2 Mol. α-Methyl-indol und 1 Mol. [Acetyl-o-amino]-benzaldehyd, beide frisch bereitet, wurden in einem Bombenrohr gemischt, wobei nach kurzer Zeit ein Erweichen des Gemisches erfolgte, wie dies schon bei der vorher beschriebenen Kondensation zu beobachten war. Nach dem Zuschmelzen wurde das Rohr während 4 Stunden auf 160° erhitzt. Die erkaltete Schmelze stellt eine ziemlich dunkle, rote und zähe Masse vor. An den Wandungen des Rohres sind helle Flüssigkeitströpfchen, die schwach sauer reagieren. Beim Öffnen ist nur ein sehr geringer Überdruck vorhanden, während der Inhalt ganz schwach nach Essigsäure riecht. Die erwähnten Wassertröpfchen reagieren wohl daher sauer, weil beim Erhitzen im Bombenofen etwas [Acetyl-o-amino]-benzaldehyd Essigsäure abgespalten hat.

An der Luft wird die ganze Masse ebenfalls sehr schnell spröde und läßt sich fein pulverisieren. In der Kälte ist das Produkt in Xylol nur wenig löslich, leicht dagegen in der Wärme. Nachdem man wenige Minuten im Sieden erhalten hat, wird rasch abfiltriert, wobei sich schon im Filtrate eine Menge gelblichroter Flocken ausscheiden, die nach ganz kurzer Zeit krystallinisch werden.

Das abgesaugte und getrocknete Produkt, das bei 190—200° schmilzt, wird aus siedendem Benzol umkrystallisiert. Nach etwa 10-maligem Umkrystallisieren aus reinem Benzol ist der Schmelzpunkt zwar bei 210° konstant, doch zeigt die Farbe des sonst weißen Körpers einen mehr oder minder tiefen Stich ins Rote. Versuche haben ergeben, daß Spuren von Säuren genügen, um den Körper in einen tiefroten Farbstoff umzuwandeln. Es war ausgeschlossen, den Körper weiß zu erhalten, solange noch Spuren von Chlorwasserstoff in der Luft des Arbeitsraumes waren. Nach Entfernung derselben gelang es, durch Waschen des Produktes mit Ammoniak und darauffolgendes Umkrystallisieren aus Benzol unter Zuhilfenahme von etwas Tierkohle das Kondensationsprodukt in weißer Form zu erhalten. Solange der Körper benzolfeucht ist, ist er gegen Spuren von Säuren nicht so empfindlich, wie in trocknem Zustande. Im Chlorcalcium-Exsiccator wird die Verbindung über Nacht vollkommen rosa.

Analyse (Mikroanalyse nach Pregl):

I. Sbst.: 4.492 mg; CO_2 13.14 mg, H_2O 2.38 mg. — II. Sbst.: 4.332 mg; CO_2 11.35 mg, H_2O 2.29 mg.

$C_{27}H_{25}ON_3$. Ber. C 79.56, H 6.16.
Gef. » 79.82, 80.13, » 5.94, 6.28.

III. Indol- und o-Amino-benzaldehyd.

2 Mol. Indol wurden im Einschmelzrohr mit 1 Mol. o-Amino-benzaldehyd gemischt. Nach kurzer Zeit tritt ein Erweichen des Ge-

misches ein. Im Bombenofen wird dann 4 Stunden lang auf 140—160° erhitzt. Das Reaktionsprodukt ist in diesem Falle zum Unterschied gegenüber den bisher beschriebenen Kondensationen kein fester Körper, sondern eine sirupdicke Flüssigkeit von braungrüner Farbe, die durch bei der Reaktion entstandene Wassertröpfchen stark getrübt ist.

Das Produkt blieb in einer Krystallisierschale eine Woche lang stehen. Die Flüssigkeit war klar bräunlichgelb geworden und vollkommen durchsichtig. Ein direktes Isolieren des Kondensationsproduktes, wie in den vorangehenden Fällen, gelang nicht. War eine Kondensation vor sich gegangen, dann mußte die entstandene Verbindung eine Base sein und — per analogiam — wie das Kondensationsprodukt I, ein Chlorhydrat liefern.

Ein Tropfen der honigdicken Flüssigkeit wurde mit konzentrierter Salzsäure übergossen; sofort erstarrte er zu einem zinnoberroten, festen Körper. Durch Erwärmen tritt vollständige Lösung ein, aus der alsbald sich ziegelrote Krystalle ausscheiden, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus konzentrierter Salzsäure bei 244° schmelzen; ein Abspalten von Salzsäure konnte dabei nicht beobachtet werden.

Das Chlorhydrat wird in wenig Alkohol gelöst, mit Wasser verdünnt und mit Ammoniak die Base in Freiheit gesetzt. Es entsteht augenblicklich eine stark milchige Trübung. Wird nun kräftig geschüttelt, so schwindet diese sehr bald unter Ausscheidung eines weichen, klebrigen Klumpens, der an der Luft rasch hart wird. Diese unreine freie Base hat hellbraune Farbe. Man kocht nun mit einem Gemisch von 1 Tl. Alkohol und 5 Tln. Wasser, filtriert gegebenenfalls vom Ungelösten ab und versetzt mit etwas Ammoniak. Nach mehreren Stunden bis auch erst nach Tagen scheidet sich die Base in hellgelben Blättchen aus. Schmp. 95°. Nach 2—3-maligem Umkrystallisieren aus Wasser, dem man etwas Alkohol zusetzt, schmilzt die Verbindung konstant bei 97°. Am Lichte nur kurze Zeit beständig.

Eine Kondensation, bei der 1 Mol. Indol mit 1 Mol. *o*-Aminobenzaldehyd im Bombenrohr behandelt wurden, ergab das gleiche Resultat wie bei dem Mischungsverhältnis von 2:1 Mol.

Analyse (Mikroanalyse nach Pregl):

I. Sbst.: 4.396 mg; 0.490 ccm N (18°, 730 mm) 12.59.

Dieser Wert konnte jedoch keinen Aufschluß geben, ob die Kondensation 2:1 Mol. oder 1:1 Mol. verlaufen war, da sich für $C_{23}H_{19}N_3$ N 12.47 und für $C_{15}H_{12}N_2$ N 12.73 berechnen. Die Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung konnte ebenfalls nicht entscheiden, da die

Differenzen innerhalb der Fehlergrenze lagen. Lediglich eine Molekulargewichtsbestimmung konnte ausschlaggebend sein.

Mikro-Molekulargewichtsbestimmung nach Pregl:

Aceton als Lösungsmittel: 1.201 g; Sbst.: 9.070 mg, $\Delta = 0.040^0$; Konstante 16.7.

$C_{23}H_{19}N_3$. Ber. M 337 } Gef. M 315.
$C_{15}H_{12}N_2$. » » 220 }

Somit war die Kondensation in beiden Fällen 2 : 1 Mol. vor sich gegangen. Einen weiteren Beweis für die tatsächliche Kondensation von 2 : 1 Mol. hätte eine Analyse des Chlorhydrates geliefert, doch war in Anbetracht der geringen Ausbeute das Chlorhydrat nicht analysenrein gemacht worden, zumal dieses ungemein lichtempfindlich und hygroskopisch ist.

Chlorhydrat des Kondensationsproduktes $C_{25}H_{23}N_3$.

0.2 g β,β'-[*o*-Amino-benzyliden]-bis-[α-methyl-indol] werden derart mit konzentrierter Salzsäure versetzt, daß erst in der Wärme vollständige Lösung erfolgt. Nach kurzer Zeit beginnt eine geringe Krystall-Ausscheidung. Über Nacht läßt man stehen. Die abgesaugten, hellbraunen Nadeln werden mit absolutem Alkohol solange gewaschen, bis das ursprünglich dunkelrote Filtrat vollkommen farblos abläuft. Das getrocknete Produkt stellt grauweiße, perlmutter- oder fettglänzende Nadeln, bisweilen auch Blättchen, vor. Ein Umkrystallisieren kann aus Alkohol erfolgen, doch muß dieser absolut wasserfrei sein. Man löst in der Wärme und verschließt hierauf den Erlenmeyer mit Chlorcalciumrohr. Die alkoholische Lösung ist schwach weingelb. Das Chlorhydrat ist ungemein leicht in Wasser löslich. An der Luft verwittern die Krystalle sehr bald und werden blind.

Analyse (Mikrohalogenbestimmung nach Pregl):

Sbst.: 5.185 mg liefern 4.76 mg AgCl, was einem Gehalt Cl 22.71 entspricht. Ber. Cl 22.2 für $(C_{25}.H_{23}N_3), 3HCl$.

Chemisches Institut der Universität in Zürich.

272. Adolf Sonn: Über Flechtenstoffe. II. Synthese der Rhizoninsäure.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Königsberg i. Pr.]
(Eingegangen am 9. Oktober 1916.)

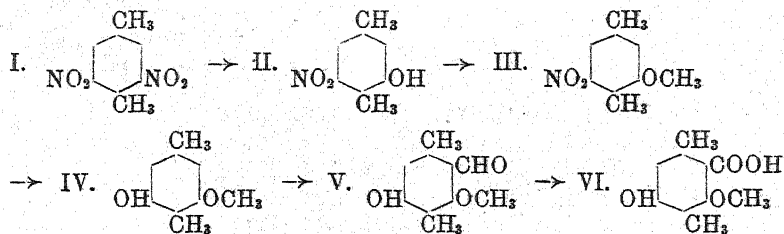
Vor einiger Zeit[1]) habe ich gezeigt, daß man für die Darstellung des β-Orcins, das aus vielen Flechtenstoffen erhalten wurde, leicht größere Mengen von einheitlichem *m*-Dinitro-*p*-xylol (I.) aus *p*-Xylidin gewinnen kann. Das daraus nach v. Kostanecki[2]) bereitete *m*-Nitro-*p*-xylenol (II.) wurde mit Dimethylsulfat methyliert, dann reduziert und die Aminogruppe durch Hydroxyl ersetzt. In diesen Monomethyläther des Betorcinols (IV.) ließ sich durch wasserfreie Blausäure und Chlorwasserstoff bei Gegenwart von Aluminiumchlorid leicht eine Aldehydgruppe einführen.

Aus den zahlreichen Versuchen von Gattermann[3]) hat sich ganz allgemein ergeben, daß, »wenn die *para*-Stellung zur Hydroxylgruppe frei ist, diese ausschließlich durch die Aldehydgruppe eingenommen wird«. Dem Aldehyd kommt daher wahrscheinlich die Formel V zu.

Dieser Aldehyd wurde acetyliert und mit Kaliumpermanganat oxydiert, der Essigsäure-Rest dann wieder abgespalten: die entstandene Säure erwies sich als identisch mit der Rhizoninsäure, die O. Hesse aus mehreren Flechtenstoffen isoliert hat. Zum unmittelbaren Vergleich der synthetischen Säure mit der natürlichen verdanke ich der Liebenswürdigkeit des Hrn. O. Hesse eine Probe Barbatinsäure, aus der sich die Rhizoninsäure bequem darstellen läßt; ich sage Hrn. Hesse auch an dieser Stelle meinen besten Dank.

Die Rhizoninsäure entspricht demnach der Struktur VI. Die Synthese verlief kurz im Sinne folgender Formeln:

I. $C_6H_2(CH_3)_2(NO_2)_2$ (oben CH_3, links NO_2, rechts NO_2, unten CH_3) → II. (oben CH_3, links NO_2, rechts OH, unten CH_3) → III. (oben CH_3, links NO_2, rechts OCH_3, unten CH_3)

→ IV. (oben CH_3, links OH, rechts OCH_3, unten CH_3) → V. (oben CH_3, CHO, links OH, rechts OCH_3, unten CH_3) → VI. (oben CH_3, $COOH$, links OH, rechts OCH_3, unten CH_3)

m-Nitro-*m'*-methoxy-*p*-xylol (Formel III).

Schüttelt man eine Lösung von *m*-Nitro-*p*-xylenol (II.) in der berechneten Menge 2-*n*. Kalilauge mit etwas überschüssigem Dimethyl-

[1]) B. 49, 621 [1916]. [2]) B. 19, 2320 [1886].
[3]) A. 357, 303 [1907].

sulfat, so scheidet sich unter ziemlich starker Erwärmung ein Öl aus, das in der Kälte zum größten Teil strahlig-krystallinisch erstarrt. Zur Vervollständigung der Reaktion wird noch einmal mit etwas Alkali und Methylsulfat behandelt. Man nimmt dann am besten in Äther auf, entfernt das unangegriffene Phenol durch verdünnte Lauge und dunstet ein.

Aus der 5-fachen Menge Methylalkohol schießt der Nitroäther in zentimeterlangen, derben, vielfach verwachsenen Nadeln an. Sie schmelzen bei 62—62.5° zu einer klaren Flüssigkeit.

0.1710 g Sbst.: 12.3 ccm N (27°, 746 mm, 33% KOH).

$C_9H_{11}O_3N$ (181.09). Ber. N 7.74. Gef. N 8.03.

Der Nitroäther löst sich leicht in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Wasser. Aus seiner Lösung in Alkohol oder Aceton fällt er auf Zusatz von Wasser in gelblichen, feinen Nadeln. Beim Erhitzen mit Wasser schmilzt er, und ein kleiner Teil geht dann in Lösung.

Reduktion des Nitro-äthers.

Der Nitroäther wurde durch Zinn und Salzsäure unter Zusatz von etwas Alkohol bei gelinder Wärme reduziert. Schon in der Hitze schied sich schließlich das schwer lösliche Zinndoppelsalz der Base aus.

Das Doppelsalz krystallisiert aus der 10-fachen Menge 2-*n*. Salzsäure in großen, glänzenden Nadeln. Sie verwittern an der Luft. Die wasserfreie Substanz zersetzt sich beim Erhitzen im Capillarrohr nach vorheriger Dunkelfärbung gegen 250° unter Schäumen.

Die durch Schwefelwasserstoff vom Zinn befreite Lösung des Doppelsalzes wurde auf dem Wasserbade eingeengt. Die wasserklare Flüssigkeit färbte sich dabei schwach rosa und schließlich etwas braun. Schon in der Wärme begann das Chlorhydrat der Base sich in weißen Krystallen abzuscheiden; nach völligem Eindunsten war die Krystallmasse bräunlich gefärbt. Es wird sich empfehlen, im Vakuum einzudampfen.

Für die Analyse wurde 1 g aus der 10-fachen Menge heißem Wasser unter Zusatz von etwas Tierkohle umkrystallisiert. Die seidenglänzenden, langen Nadeln enthalten ein Molekül Krystallwasser:

0.2140 g Sbst. verloren im Vakuum über Phosphorpentoxyd 0.0190 g.

$C_9H_{14}ONCl + H_2O$. Ber. H_2O 8.8. Gef. H_2O 8.9.

Zur Bestimmung des Chlorgehalts in der wasserfreien Substanz fällte man mit überschüssiger, gemessener Silberlösung und titrierte mit Rhodanammonium zurück.

0.1898 g Sbst. verbrauchten 10.2 ccm $^{n}/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_9H_{14}ONCl$ (187.57). Ber. Cl 18.90. Gef. Cl 19.05.

Das wasserfreie Chlorhydrat schmilzt unter lebhaftem Schäumen bei 250—251° (unkorr.).

Betorcinol-monomethyläther (Formel IV).

Für die Diazotierung löste ich das Chlorhydrat der Base in etwa 100 Tln. Wasser unter Zusatz von 10 Tln. konzentrierter Schwefelsäure und kühlte auf 0° ab. Bei Zimmertemperatur aufbewahrt, begann in der diazotierten Flüssigkeit bald die Stickstoffentwicklung. Am nächsten Tage wurde nach kurzem Aufkochen von wenig feinpulverigem, rotbraunem Niederschlag filtriert und das rotgefärbte Filtrat nach dem Erkalten mehrmals ausgeäthert. Das nach dem Verdunsten des Äthers erhaltene braunrote Öl wurde im Vakuum-Exsiccator bald fest. Die Ausbeute betrug, auf den Nitroäther berechnet, etwa 40% der Theorie.

Der Betorcinol monomethyläther ist in allen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser ungemein leicht löslich; bei völligem Eindunsten der Lösung in Äther oder Petroläther bleibt er in etwas bräunlichrot gefärbten Krusten von derben Tafeln zurück.

Die Bereitung von analysenreinem Material bietet bei kleinen Mengen Schwierigkeiten. Da die Zeit meines Urlaubs nicht ausreichte, eine größere Menge darzustellen, und mir von den Versuchen vor Kriegsausbruch nur wenig Substanz zur Verfügung stand, mußte ich auf eine nähere Untersuchung des Äthers verzichten.

Für die Weiterverarbeitung ist das Rohprodukt aber hinreichend rein.

Rhizoninsäurealdehyd (Formel V).

In eine Lösung von 2 g Methyl-β-orcin in 10 ccm Benzol wird nach Zusatz von 4 g sublimiertem Aluminiumchlorid und 5 ccm wasserfreier Blausäure trocknes Salzsäuregas, zunächst unter Eiskühlung (¼ Stunde), dann bei Zimmertemperatur (1¼ Stunde), eingeleitet. Bei längerem Stehen setzen sich schöne Krystalle des Imidchlorids ab, die sich durch starke Abkühlung noch vermehren lassen. Ohne sie jedoch von der Benzollösung zu trennen, fügt man Wasser hinzu: bei der durch die Zersetzung des Aluminiumchlorids verursachten Erwärmung geht das Imidchlorid in der wäßrigen Schicht in Lösung. Das Benzol wird im Scheidetrichter abgetrennt und die wäßrige Lösung zum Sieden erhitzt; dabei scheidet sich der Aldehyd als dicker Krystallbrei ab. Zur Reinigung krystallisiert man aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von etwas Tierkohle um. Die Aus-

beute an analysenreiner Substanz betrug 1.5 g. Die Benzollösung hinterläßt beim Eindunsten noch eine kleine Menge Aldehyd.

0.1563 g Sbst.: 0.3827 g CO_2, 0.1009 g H_2O.

$C_{10}H_{12}O_3$ (180.09). Ber. C 66.63, H 6.72.
Gef. » 66.78, » 7.22.

Der Aldehyd stellt glänzende, dünne Prismen dar. Er schmilzt bei 136° (unkorr.) zu einer klaren Flüssigkeit. In Äther, Essigester und Benzol, in warmem Alkohol und Aceton löst er sich leicht; auch von heißem Petroläther wird er noch leicht aufgenommen; in heißem Wasser ist er schwer löslich. Die wäßrig-alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid braunrot.

Rhizoninsäure (Formel VI).

1 g Aldehyd wird mit 10 ccm Essigsäure-anhydrid unter Zusatz von etwas geschmolzenem Natriumacetat 2 Stunden am Rückfluß erhitzt. Auf Zusatz von Wasser fällt ein farbloses Öl, das man nach einigen Stunden in Äther aufnimmt. Zur Entfernung des noch unveränderten Anhydrids schüttelt man solange mit verdünnter Sodalösung durch, bis sich beim Ansäuern Kohlensäure-Entwicklung zeigt. Die Sodalösung färbt sich schließlich ein wenig, und auf Zusatz von Säure tritt eine geringe Trübung ein. Es wird dann noch mit Wasser gewaschen und schließlich der Äther verjagt. Das zurückbleibende farblose Öl löst man in der 10-fachen Menge Aceton und trägt eine 5-prozentige warme Lösung von Kaliumpermanganat allmählich innerhalb von 10—15 Minuten ein, so daß die Temperatur auf etwa 50° steigt. Ist die Oxydation beendet, so wird das ausgeschiedene Mangansuperoxyd durch abwechselnden Zusatz von festem Natriumbisulfit und verdünnter Schwefelsäure in Lösung gebracht. Die gebildete Säure hat sich zuerst ölig abgeschieden, wird aber rasch fest. Sie wird abgesaugt und zur Entfernung des Essigsäurerestes mit 20 ccm *n*-Kalilauge 2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt; aus der von wenig Ungelöstem filtrierten Lösung fällt auf Zusatz von Säure ein weißer Niederschlag. Aus verdünntem Alkohol erhält man farblose, dünne Prismen.

Für die Analyse wurde im Vakuum bei 100° getrocknet.

0.1586 g Sbst.: 0.3544 g CO_2, 0.0868 g H_2O.

$C_{10}H_{12}O_4$ (196.1). Ber. C 61.19, H 6.17.
Gef. » 60.94, » 6.12.

Zum unmittelbaren Vergleich stellte ich die Rhizoninsäure aus der mir von Hrn. Hesse gütigst überlassenen Probe von Barbatinsäure durch Kochen mit Barytwasser her. Die synthetische Säure zeigt in allen Eigenschaften vollkommene Übereinstimmung mit der

natürlichen. Sie kann sowohl in würfelförmigen Tafeln (aus Eisessig), wie auch als feine Prismen (aus verdünntem Alkohol) erhalten werden. Sie läßt sich bei schnellem Erhitzen ohne Zersetzung sublimieren. Hesse gibt als Schmp. 186° an. Da sich aber beim Schmelzen Kohlendioxyd abspaltet, so ist die Zersetzungstemperatur nicht konstant. Nur wenn man zum Schluß sehr langsam erhitzt, findet man den Schmelzpunkt von 186°; bei etwas rascherem Erhitzen zersetzt sich die Säure bei einer um einige Grade höheren Temperatur. In jedem Fall zeigen aber natürliches und künstliches Produkt, wie auch ein Gemisch beider, dasselbe Verhalten. Mit Eisenchlorid geben sie ferner die gleiche blauviolette Färbung; dabei ist jedoch zu erwähnen, daß die rein alkoholische Lösung die Färbung nur in schwachem Maße aufweist; erst auf Zusatz eines Tropfens Wasser tritt sie lebhaft hervor. Charakteristisch sind schließlich die glänzenden, feinen Nadeln oder schmalen Prismen des Kaliumsalzes aus konzentrierter Kaliumbicarbonatlösung.

273. O. Hinsberg: Notiz über Diaryldisulfone.

(Eingegangen am 31. Oktober 1916.)

Schüttelt man nach der Methode von Kohler und Donald[1]) eine konzentrierte wäßrige Auflösung von β-naphthalin-sulfinsaurem Natrium, welche etwas Soda enthält, mit etwas weniger als 1 Mol. Benzol-sulfochlorid bis zum Verschwinden des letzteren, so erhält man als Hauptreaktionsprodukt eine feste krümelige Masse. Nach dem mehrfachen Umkrystallisieren aus Eisessig werden farblose, zu Drusen vereinigte, kleine Nädelchen erhalten. Sie schmelzen bei 166° und sind schwer löslich in Alkohol, mäßig löslich in Eisessig, leicht löslich in Chloroform. Mit konzentrierter Schwefelsäure geben sie eine schmutzig-violette Färbung.

Ohne Zweifel liegt das nach der Gleichung:

$$\beta\text{-}C_{10}H_7.SO_2.Na + C_6H_5.SO_2Cl = C_{10}H_7.SO_2.SO_2.C_6H_5 + NaCl$$

entstandene Phenyl-β-naphthyl-disulfon vor.

Die Reaktion ist aber anscheinend nicht ganz einheitlich nach diesem Schema verlaufen, denn in den Mutterlaugen der Verbindung vom Schmp. 166° findet sich eine etwas höher — bei ungefähr 175° — schmelzende Fraktion, und außerdem läßt die Analyse des bei 166°

[1]) C. 1899, II, 719.

schmelzenden Präparates darauf schließen, daß es neben dem Körper $C_{16}H_{12}S_2O_4$ noch eine kleine Quantität eines C-reicheren Stoffes enthält.

0.1186 g Sbst.: 0.2559 g CO_2, 0.0403 g H_2O. — 20.325 mg Sbst.: 43.68 mg CO_2, 6.945 mg H_2O.

$C_{16}H_{12}S_2O_4$. Ber. C 57.83, H 3.91.
Gef. » 58.84, 58.62, » 3.77, 3.8.

Wahrscheinlich setzt sich in einer Nebenreaktion Benzolsulfochlorid mit dem Sulfinat zu Naphthalinsulfochlorid und benzolsulfinsaurem Natrium um, welche beiden Verbindungen dann zur Bildung von Di-β-naphthyldisulfon und Diphenyldisulfon Veranlassung geben. Das Auftreten dieser Stoffe in kleinen Mengen neben dem Hauptprodukt der Reaktion würde dann zu den eben geschilderten Erscheinungen Veranlassung geben.

Wird umgekehrt eine wäßrige, etwas Soda enthaltende Auflösung von benzol-sulfinsaurem Natrium mit β-Naphthalin-sulfochlorid, welches durch Zusatz von wenig Chloroform verflüssigt ist, geschüttelt, so erhält man ein Reaktionsprodukt, welches sich beim Umkrystallisieren aus Eisessig in Drusen vom Schmp. 165° abscheidet.

Die Verbindung ist ohne Zweifel identisch mit der eben beschriebenen, wie sich besonders noch aus der Übereinstimmung der Krystallform und dem Ausbleiben einer Schmelzpunktsdepression beim Erhitzen eines Gemisches der beiden Präparate ergibt.

Bereits Kohler und Donald haben nachgewiesen, daß beim Behandeln von benzol-sulfinsaurem Natrium mit *p*-Toluol-sulfochlorid die gleiche Verbindung entsteht, welche durch Schütteln einer Lösung von *p*-toluol-sulfonsaurem Natrium mit Benzol-sulfochlorid erhaltbar ist. Sie haben darin einen Beweis für ihre Formulierung der ganzen Körperklasse, nach welcher die beiden Arylgruppen durch die symmetrisch gebaute Gruppe $-SO_2.SO_2-$ verbunden sind, gefunden.

Das hier Vorgebrachte möge als eine Ergänzung dieser Beweisführung dienen.

Freiburg i. B.

274. Helmuth Scheibler: Über die chemischen Bestandteile der schwefelreichen, bituminösen Teeröle (Ichthyolöle). II[1]).

(Eingegangen am 14. Juli 1916).

Walter Friedmann teilt vor kurzem die interessante Beobachtung mit, daß Thiophenkörper durch die Einwirkung von Schwefel auf einen gesättigten Kohlenwasserstoff der Fettreihe mit unverzweigter Kette (*n*-Octan) gebildet werden[2]). Da die erhaltenen Thiophenderivate sich sehr wahrscheinlich auch in den Ichthyolölen auffinden lassen werden, so bilden die synthetischen Arbeiten Friedmanns[3]) eine wertvolle Ergänzung zu den von mir begonnenen Untersuchungen dieser bituminösen Teeröle.

Von den beiden aus *n*-Octan erhaltenen Körpern, $C_8H_{12}S$ und $C_8H_8S_2$, ist letzterer wohl als einheitlich charakterisiert durch den scharfen Schmelzpunkt und durch verschiedene, krystallisierte Derivate. Es liegt sehr wahrscheinlich ein Dimethylsubstitutionsprodukt eines aus zwei Thiophenkernen kondensierten Ringsystems vor. Der Nachweis, daß $C_8H_{12}S$ ein einheitlicher, alkylsubstituierter Thiophenkörper ist, steht dagegen noch aus, da keine krystallisierten Derivate erhalten wurden. — Auch ich hatte keinen Erfolg beim Versuch, das Oxim eines acetylierten Thiophenkörpers herzustellen, der aus einer Teerölfraktion ausgeschieden worden war. Dagegen scheinen die Semicarbazone der Acetothienone leicht zu krystallisieren. Ich erhielt aus einer Ölfraktion vom $Sdp._{360}$ 170—180° einen Acetylkörper, den man nach seiner Analyse als Butylacetothienon hätte ansprechen können. Bei Darstellung des Semicarbazons zeigte es sich aber, daß ein Gemisch vorlag, denn das umkrystallisierte Semicarbazon gab auf ein Propylderivat stimmende Zahlen. Der von Friedmann erhaltene flüssige Acetylkörper hat ebenfalls die empirische Zusammensetzung eines Butylderivates. Den noch zu erbringenden Nachweis seiner Einheitlichkeit vorausgesetzt, kommt für das ursprüngliche Thiophenderivat nur ein Dialkylsubstitutionsprodukt in Betracht und zwar ein solches, bei dem die β-Stellungen ersetzt sind, an den α-Stellungen dagegen freie Wasserstoffatome stehen. Das folgt einerseits aus der Bildung eines Dibromsubstitutionsproduktes und andererseits aus der Entstehung einer unlöslichen Quecksilberchlorid Verbindung neben einer löslichen. Nach Steinkopf geben nur solche Thiophenhomologe die unlöslichen Diquecksilberchloridverbindungen, bei denen die beiden α-Stellungen frei sind[4]). Die in Betracht kommenden isomeren Thiophenhomologen lassen sich ohne Zweifel aus β-alkylsubstituierten Bernsteinsäuren durch trockne Destillation mit Phosphorpentasulfid synthetisieren und durch krystallisierte Derivate charakterisieren. Mit derartigen synthetischen Versuchen, die zu Thiophenhomologen mit bekannter Stellung der Alkylgruppen führen, hatte ich mich in

[1]) Frühere Mitteilung, B. **48**, 1815 [1915]. [2]) B. **49**, 1344 [1916].
[3]) Vergl. auch B. **49**, 50 [1916]. [4]) A. **403**, 50 [1913].

der Propylreihe bereits befaßt, doch mußte ich bei Ausbruch des Krieges die experimentellen Arbeiten unterbrechen.

In diesem Zusammenhange will ich noch eine Beobachtung erwähnen, die vielleicht auch geeignet ist, zur Konstitutionsaufklärung von Thiophenhomologen verwandt zu werden. Wie bereits mitgeteilt[1]), lassen sich die Thiophenkörper über Natrium destillieren, mit Kalium reagieren sie dagegen beim Erwärmen unter Abscheidung von Kaliumsulfid. Der schwefelfreie Rest des Thiophenmoleküls geht hierbei in eine nur bei Abwesenheit von Feuchtigkeit und Luftsauerstoff beständige Metallverbindung über. Durch trockne Kohlensäure wurde aus dieser das Kaliumsalz einer Carbonsäure gebildet. Nach Zersetzung der Reaktionsprodukte mit Wasser und Entfernung des Kaliumsulfids durch Schütteln mit frisch gefälltem Ferrihydroxyd wurde aus der wäßrigen Lösung beim Ansäuern eine stark ungesättigte, leicht verharzende, schwefelfreie Säure abgeschieden. Diese ließ sich leicht verestern, und der Ester konnte unter vermindertem Druck destilliert werden. Vielleicht wird es sich empfehlen, die erhaltene ungesättigte Säure zu hydrieren, um zu einer Substanz zu kommen, aus deren bekannter Konstitution auch die des ursprünglich vorhandenen Thiophenkörpers gefolgert werden kann. Die erwähnte Reaktion der Thiophenderivate mit Kalium unter Ringsprengung und Bildung schwefelfreier Substanzen bildet vielleicht das Gegenstück zu der Entstehung von Thiophenkörpern aus homologen Butadienen bei der Destillation über Pyrit[2]).

Zur Identifizierung der in den Teerölen enthaltenen Thiophenkörper mit solchen bekannter Konstitution sind vielfach auch die Additionsprodukte mit Quecksilberchlorid geeignet. Ich habe angegeben, daß ich aus einer Ölfraktion vom $Sdp._{360}$ 130—140° einen krystallisierten Körper vom Schmp. 189—193° mit Quecksilberchlorid abscheiden konnte[3]). Herr Prof. Steinkopf hatte die Liebenswürdigkeit, mich darauf aufmerksam zu machen, daß 3-Monoquecksilberchlorid-2-oxy-dihydro-2.5-thioxen vom Schmp. 186—187° nicht vorliegen kann, da es sich beim längeren Kochen mit Alkohol leicht zersetzt und in das 3-Quecksilberchlorid-2.5-thioxen vom Schmp. 156—157° übergeht, so daß man den Schmelzpunkt des ursprünglich vorhandenen Körpers leicht zu tief, aber kaum höher finden kann, als Steinkopf und Bauermeister angegeben haben[4]). In Betracht käme neben dem Derivat eines Äthylthiophens vielleicht noch das Quecksilberchlorid-2-Thiotolen, dessen Schmelzpunkt Steinkopf zu 204° fand[5]), während Volhard ihn zu 197° angibt[6]). Allerdings siedet das Thiotolen niedriger als die untersuchte Teerölfraktion.

---

[1]) B. 48, 1821 [1915]. [2]) W. Steinkopf, A. 403, 11 [1913].
[3]) B. 48, 1825 [1915]. [4]) A. 403, 65 [1913].
[5]) A. 403, 64 [1913]. [6]) A. 267, 180 [1912].

In meiner ersten Mitteilung sind die bisherigen Untersuchungen über die aus natürlichem Asphalt erhaltenen Teeröle unerwähnt geblieben. Ohne Zweifel ist das Bitumen, aus dem das Ichthyol-Rohöl gewonnen wird, zu den Asphalten zu rechnen. Seit den Untersuchungen von R. Kayser[1]) gilt es als allgemein feststehend, daß Schwefel einen wesentlichen Bestandteil der natürlichen Asphalte ausmacht. Die meisten halbfesten Erdharze lassen sich durch Wasserdampfdestillation in einen flüchtigen, flüssigen, schwefelfreien und einen nicht mit Wasserdampf übergehenden, festen Bestandteil zerlegen. Ersterer wird von Boussignault als Petrolen, letzterer als Asphalten bezeichnet[2]). Während das Petrolen aus Kohlenwasserstoffen besteht, die ganz denen des Petroleums gleichen, bildet das Asphalten die eigentliche Asphaltsubstanz. Seine analytische Zusammensetzung wurde von Kayser[3]) richtiggestellt; Boussignault hatte fälschlich angenommen, daß der bei der Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung bleibende Rest aus Sauerstoff bestünde. In Wirklichkeit enthalten alle Asphalte eine erhebliche Menge Schwefel. Eine Bildung des Asphaltens aus Petrolen durch Oxydation ist somit ausgeschlossen. Wird das Asphalten über seinen Schmelzpunkt (300°) erhitzt, so tritt Zersetzung ein, deren Produkte teils flüssige, ölartige Substanzen, teils gasförmig entweichender Schwefelwasserstoff sind, während eine poröse, aufgeblähte Kohle in der Retorte zurückbleibt. Völkel[4]) hat die Produkte der trocknen Destillation des Bergteers aus dem Val de Travers untersucht. Er fand, daß die Einzelfraktionen bei der Destillation nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen und den entsprechenden Fraktionen des Petroleums gleichen. Das kann nicht wundernehmen, da er das Rohöl vor der Destillation mit konzentrierter Schwefelsäure reinigte. Bei diesem Verfahren gehen natürlich die Thiophenkörper verloren. R. Kayser fand, daß syrischer Asphalt 6% bei der Destillation an Schwefelwasserstoff verliert, 46% beträgt die Menge des übergehenden Öles. Im Teeröl aus syrischem Asphalt sind niedrig siedende Schwefelkörper enthalten, denn Kayser[5]) gibt an, konstant siedende Fraktionen vom Sdp. 96°, 158°, 170° usw. erhalten zu haben. Er schreibt den Fraktionen die Formeln $C_{12}H_{24}S$, $C_{39}H_{70}S$ und $C_{38}H_{66}S$ auf Grund ihrer Analyse zu, ohne jedoch Beweise für

[1]) Unters. über natürl. Asphalte 1879; vergl. H. Köhler, Die Chemie und Technologie der natürlichen und künstlichen Asphalte (Bolley-Birnbaum, Handbuch der chemischen Technologie) 1904, S. 80 ff.

[2]) A. ch. 64, 171; 73, 442.

[3]) a. a. O.; Kayser führt z. B. folgende Analyse des Asphaltens an: C 74.01, H 10.23, S 14.58.

[4]) A. 87, 139 [1853].

[5]) a. a. O.; S. 84.

deren Einheitlichkeit zu erbringen. Daß dies nicht der Fall ist, folgt schon daraus, daß man mit konzentrierter Schwefelsäure die schwefelfreien, gesättigten Kohlenwasserstoffe abscheiden kann. Clifford Richardson[1]) gibt an, daß das Teeröl aus Trinidad-Asphalt Schwefelverbindungen enthält, die teilweise durch Quecksilberchlorid gefällt werden und teilweise aus ihren Verbindungen mit Schwefelsäure durch Wasserdampf wieder abgeschieden werden. Nach der von Kayser gegebenen Beschreibung und den analytischen Daten unterscheiden sich die Teeröle aus Asphalt nicht sehr von denen, die zur Darstellung der Schwefelpräparate verwandt werden, deren bekanntestes das Ichthyol ist. Allerdings ist der Schwefelgehalt geringer (Teeröl aus syrischem Asphalt 6.68 % S, aus Trinidad-Asphalt 7.01 % S) als der des Ichthyolrohöls und des von mir untersuchten französischen Steinöls. Wie ich aber schon erwähnte, untersuchte ich auch ein aus Tirol stammendes Teeröl mit geringerem Schwefelgehalt und fand ebenfalls dort in den entsprechenden Fraktionen die gleichen Schwefelkörper. Ein Unterschied war also nur in den relativen Mengen der einzelnen Bestandteile vorhanden.

Aus den angeführten Angaben scheint mir zu folgen, daß die Anwendung der von mir benutzten Methoden[2]) geeignet ist, die Natur der schwefelhaltigen Bestandteile der Asphaltteeröle aufzuklären, wodurch weiterhin auch eine Erforschung des Bitumens selbst angebahnt werden kann.

Dem Schwefel scheint eine wesentliche Rolle bei der Entstehung des Asphalts aus Erdöl zuzukommen. Nach Kayser[3]) läßt sich die Entstehung einer asphaltartigen Substanz aus Kohlenwasserstoffen experimentell nachweisen, wenn man eine Lösung von Schwefel in Petroleum der Destillation unterwirft. Dabei geht zunächst unverändertes Lösungsmittel über, sehr bald aber bräunt sich die Flüssigkeit, und es entweichen mit dem Destillat reichliche Mengen von Schwefelwasserstoff. Die in der Retorte verbleibende teerige Masse ist in Äther, Chloroform und zum Teil auch in Alkohol ohne Abscheidung von Schwefel löslich. — Daß hierbei aus Kohlenwasserstoffen tat-

---

[1]) C. 1898, I. 687.

[2]) Eine ausführliche Beschreibung des von mir angewandten Reinigungsverfahrens der rohen Teeröle ist in einer Patentanmeldung enthalten. Das Verfahren wird jetzt auf seine technische Brauchbarkeit geprüft; ferner sollen die erhaltenen gereinigten Öle therapeutisch untersucht werden. Mit Rücksicht auf den unsicheren Patentschutz während des Krieges muß ich von einer Bekanntgabe vorläufig noch Abstand nehmen.

[3]) a. a. O., S. 74.

sächlich Thiophenderivate entstehen können, hat W. Friedmann durch seine oben erwähnten Untersuchungen gezeigt. — Wie sich die Asphaltbildung aus Erdöl in der Natur abgespielt haben mag, bedarf noch eingehender Untersuchung. Die experimentell in der Wärme vorgenommene Einwirkung von Schwefel auf die Kohlenwasserstoffe kann sich im Laufe langer Zeiträume auch bei niedriger Temperatur abgespielt haben. Es ist nicht einmal notwendig, daß der Schwefel von Anfang an in freiem Zustande vorhanden war, da die Sulfate, z. B. Gips, in Berührung mit in Zersetzung begriffenen organischen Substanzen desoxydiert werden, wobei zunächst Metallsulfide entstehen. Das Auftreten von freiem Schwefel in den Asphaltlagern am Toten Meer und auf Trinidad, sowie die Exhalation schwefelwasserstoff-haltiger Gase in den Quellen derselben bieten eine nicht unwesentliche Stütze für diese Annahme[1]). Auch bei Seefeld in Tirol, dem Fundort des Ichthyol-Schiefers, findet sich eine schwefelwasserstoff-haltige Quelle. Vielleicht kommt auch der Lebenstätigkeit von Schwefelbakterien eine Rolle bei der Bildung schwefelhaltiger Produkte aus Erdöl zu. Hierauf führen G. Kraemer und A. Spilker in ihrer bekannten Untersuchung über »Das Algenwachs und sein Zusammenhang mit Erdöl«[2]) den Schwefelgehalt des Petroleums zurück. Es wird angenommen, daß die Schwefelbakterien gleichzeitig mit den wachserzeugenden Algen in dem Medium gelebt haben, aus dem später das Erdöl hervorgegangen ist. — Möglicherweise bilden die in den Erdölen vorkommenden Alkylsulfide, im besonderen diejenigen mit geschlossener Kette, die »Thiophane« Maberys[3]), die Vorläufer für die Thiophenkörper in den bituminösen Teerölen. — Die Asphaltbildung aus Erdöl stellt einen ähnlichen Polymerisations- und Dehydrogenisationsvorgang dar, wie ihn Kraemer für die Bildung von Schmieröl aus Petroleum annimmt[4]). Begünstigt wird er durch die Wirkung des Schwefels. Dieser veranlaßt einerseits die Abspaltung von Schwefelwasserstoff aus den Kohlenwasserstoffen, andererseits gibt er zur Bildung schwefelhaltiger, hochmolekularer Ringsysteme Veranlassung. Das Auftreten von niedrig siedenden, alkylsubstituierten Thiophenkörpern in den Teerölen läßt sich vielleicht so erklären, daß schwefelhaltige, kondensierte Ringsysteme bei der

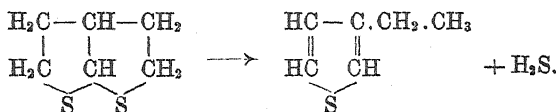
---

[1]) S. F. und H. E. Peckham, Am. Soc. Chem. Ind. 1897, 996 (H. Köhler, S. 75).

[2]) B. 35, 1223 [1902]. [3]) Am. 35, 404 [1906].

[4]) G. Kraemer, B. 36, 645 [1903]; M. Weger und Billmann, B. 36, 640 [1903].

trockenen Destillation unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff eine Spaltung erleiden, etwa entsprechend dem Schema:

$$\begin{array}{ccc} H_2C - CH - CH_2 \\ | \quad\; | \quad\; | \\ H_2C \quad CH \quad CH_2 \\ \diagdown \; S \; \diagup \diagdown \; S \; \diagup \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} HC - C.CH_2.CH_3 \\ \| \qquad \| \\ HC \quad CH \\ \diagdown S \diagup \end{array} + H_2S.$$

Dies Verhalten wäre analog der Bildung von Benzol-Kohlenwasserstoffen aus hydroaromatischen Verbindungen unter Wasserstoff-Abspaltung bei der trocknen Destillation der Steinkohle [1]).

---

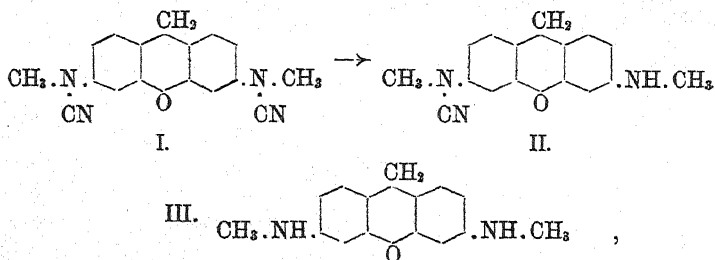
275. J. v. Braun: Partielle Verseifung von Bis-cyanamiden.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität u. Techn. Hochschule Warschau.]

(Eingegangen am 2. Oktober 1916.)

Zwei gleichartige, im selben Molekül befindliche *N*-Acidyl- (Acetyl-, Benzoyl- usw.) Gruppen lassen sich bekanntlich nicht in der Weise mit sicherem Erfolg verändern, daß die eine verseift wird und die andere intakt bleibt. Gelegentlich der ganz kürzlich [2]) publizierten Versuche in der Pyronin-Reihe habe ich mich bemüht, Bedingungen ausfindig zu machen, unter denen man das Dicyan-xanthen-Derivat (I.) in der gewünschten Weise abwandeln kann:

$$\underset{\text{I.}}{CH_3.\underset{CN}{N}.C_6H_3\langle{}^{CH_2}_{O}\rangle C_6H_3.\underset{CN}{N}.CH_3} \longrightarrow \underset{\text{II.}}{CH_3.\underset{CN}{N}.C_6H_3\langle{}^{CH_2}_{O}\rangle C_6H_3.NH.CH_3}$$

$$\text{III.} \quad CH_3.NH.C_6H_3\langle{}^{CH_2}_{O}\rangle C_6H_3.NH.CH_3 \;,$$

um die Verbindung II, die eine Mittelstellung zwischen I und III einnimmt, auf ihr Verhalten gegen diejenigen Oxydationsmittel zu untersuchen, welche I ganz intakt lassen, dagegen basische Verbindungen vom Typus III mit so großer Leichtigkeit in Pyronin-Farbstoffe überführen.

---

[1]) A. Pictet und Ramseyer, B. 44, 2486 [1911]; A. Pictet und Bouvier, B. 46, 3342 [1913].

[2]) B. 49, 989 [1916].

Nach einer Reihe von Vorversuchen gelang es mir — indem ich einige leichter als die Verbindung I zugängliche Dicyanverbindungen als Untersuchungsmaterial wählte —, die Bedingungen zu treffen, unter welchen sich eine solche partielle Verseifung glatt realisieren läßt, so daß man es in der Hand hat, Bis-cyanamide, wie z. B. IV, V, VI:

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CN}\!>\!N.\bigcirc.CH_2.\bigcirc.N\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CN}, \qquad \genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CN}\!>\!N.\underset{CH_3}{\bigcirc}.CH_2.\underset{CH_3}{\bigcirc}.N\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CN},$$

IV. V.

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CN}\!>\!N.\bigcirc.CH_2.\overset{CH_3}{\underset{N<{CH_3 \atop CN}}{\bigcirc}},$$

VI.

nach Belieben in die zweisäurigen Basen IVa, Va, VIa:

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{H}\!>\!N.\bigcirc.CH_2.\bigcirc.N\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{H}, \qquad \genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{H}\!>\!N.\underset{CH_3}{\bigcirc}.CH_2.\underset{CH_3}{\bigcirc}.N\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{H},$$

IVa. Va.

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{H}\!>\!N.\bigcirc.CH_2.\overset{CH_3}{\underset{N<{H \atop CH_3}}{\bigcirc}},$$

VIa.

oder auch in die unsymmetrischen einsäurigen Amine IVb, Vb, VIb:

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CN}\!>\!N.\bigcirc.CH_2.\bigcirc.N\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{H}, \qquad \genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CN}\!>\!N.\underset{CH_3}{\bigcirc}.CH_2.\underset{CH_3}{\bigcirc}.N\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{H},$$

VIb. Vb.

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{H}\!>\!N.\bigcirc.CH_2.\overset{CH_3}{\underset{N<{CN \atop CH_3}}{\bigcirc}},$$

VIb.

zu verwandeln. Diese einseitige Verseifung, deren unsymmetrisch gebaute Produkte ein willkommenes Material für mannigfache weitere Untersuchungen abgeben werden, läßt sich merkwürdigerweise nur

dann erzielen, wenn man einerseits mit der Temperatur unterhalb von 100° bleibt, andererseits aber konzentrierte Salzsäure anwendet. Erhitzt man die Cyanamide mit konzentrierter Salzsäure zum Sieden, so werden gleichzeitig beide Cyankomplexe angegriffen, es bleibt bei zu kurzer Einwirkung nur unverändertes Ausgangsmaterial unangetastet. Dasselbe — nur entsprechend langsamer — findet statt, wenn man die Siedetemperatur beibehält, aber mit der Konzentration der Säure heruntergeht, während verdünnte Säure unterhalb von 100° so gut wie ohne Wirkung ist. — Auf das eingangs erwähnte Xanthenderivat, das den Anstoß zu der Untersuchung gegeben hat, ließ sich die Methode leider nicht übertragen: wie auch die Bedingungen variiert wurden, stets wurden bei der Verseifung die beiden Cyanamidogruppen angegriffen.

Die vollständige Verseifung des *symm.*-Dicyan-dimethyl-diamino-diphenylmethans (IV.) ist von mir schon vor einer Reihe von Jahren beschrieben worden [1]). Um das halbseitig verseifte Produkt IVb zu fassen, übergießt man die Dicyan-Verbindung mit der fünffachen Menge rauchender Salzsäure und erwärmt die klare Lösung 10 Stunden auf schwach siedendem Wasserbade. Setzt man Wasser zu, so scheiden sich 75% des angewandten Dicyanids unverändert ab und können von neuem der Verseifung unterworfen werden; 25% sind als Monocyanid (IVb) in der sauren Lösung enthalten und werden durch Alkali in farbloser, schwach klebriger Form gefällt. Einmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol, der die Verbindung in der Kälte schwer löst, liefert sie rein vom Schmp. 112°.

0.1588 g Sbst.: 24 ccm N (23°, 760 mm).

$C_{16}H_{17}N_3$. Ber. N 16.73. Gef. N 16.95.

Das Chlorhydrat löst sich in kaltem Wasser ziemlich schwer, die Nitrosoverbindung ist schwach gelb gefärbt, in Alkohol viel leichter löslich wie das Dinitroso-dimethyl-diamino-diphenylmethan und schmilzt bei 121°.

0.1410 g Sbst.: 25 ccm N (20°, 762 mm).

$C_{16}H_{16}N_4O$. Ber. N 20.00. Gef. N 20.23.

Wird 2.2'-Dimethyl-4.4'-dicyan-dimethyl-diamino-diphenylmethan (V.) mit der fünffachen Menge konzentrierter Salzsäure auf dem Drahtnetz zum Sieden erhitzt, so bleibt die Flüssigkeit, wenn man nach etwa 4 Stunden Wasser zusetzt, klar und scheidet mit Alkali das disekundäre Amin Va ab. Es fällt fest aus, ist aber weniger krystallisationsfreudig als das methylärmere Amin IVa und zum Unterschied von diesem nicht ohne Zersetzung destillierbar. Aus

[1]) J. v. Braun und E. Kayser, B. 37, 2670 [1905].

einem Gemisch von Äther und Ligroin scheidet es sich bei langsamem Verdunsten in weißen, bei 81—82° schmelzenden Blättchen ab.

0.1149 g Sbst.: 11.2 ccm N (20°, 760 mm).

$C_{17}H_{22}N_2$. Ber. N 11.02. Gef. N 11.09.

Auch die Derivate der Base (so das sich von 220° ab schwärzende Platinsalz, die bei 118° schmelzende Benzoylverbindung, der bei 171° schmelzende Phenyl-sulfoharnstoff) zeichnen sich durch geringe Krystallisationstendenz aus. Nur die Dinitrosoverbindung läßt sich aus Alkohol in schönen gelben Krystallblättchen vom Schmp. 105—106° gewinnen.

0.0924 g Sbst.: 14.8 ccm N (23°, 764 mm).

$C_{17}H_{20}N_4O_2$. Ber. N 17.95. Gef. N 18.06.

Das Monocyanid Vb wird ganz entsprechend der Verbindung IVb und in derselben Ausbeute gewonnen. Es ist in Alkohol etwas schwerer löslich als dieses und schmilzt bei 89—90°.

0.0828 g Sbst.: 10.9 ccm N (19°, 760 mm).

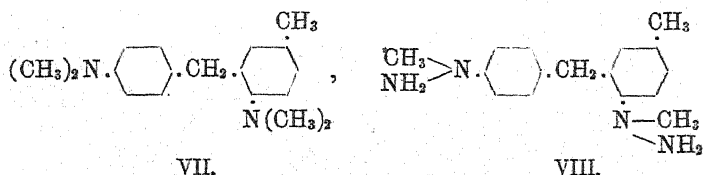
$C_{18}H_{21}N_3$. Ber. N 15.05. Gef. N 15.06.

Mit salpetriger Säure setzt es sich zur Cyan-nitroso-Verbindung $CH_3.(CN)N.C_6H_3(CH_3).CH_2.C_6H_3(CH_3).N(NO).CH_3$ um, die man aus Alkohol in gelben Blättchen vom Schmp. 93—94° gewinnen kann.

0.1540 g Sbst.: 24.4 ccm N (18°, 759 mm).

$C_{18}H_{20}N_4O$. Ber. N 18.07. Gef. N 18.19.

Wie im 2.4'-Tetramethyldiamino-5-methyl-diphenylmethan (VII.) die Einführung zweier Cyanreste an Stelle zweier Methylgruppen am Stickstoff mit derselben Leichtigkeit wie im

$(CH_3)_2N.C_6H_4.CH_2.C_6H_3(CH_3)N(CH_3)_2$ (VII.), $\frac{CH_3}{NH_2}>N.C_6H_4.CH_2.C_6H_3(CH_3)N<^{CH_3}_{NH_2}$ (VIII.)

4.4'-Tetramethyldiamino-diphenylmethan erfolgt[1]), so zeigt auch die Verseifung, einerlei ob es sich um die Bildung der disekundären Base (VIa.) oder der monocyanierten (VIb.) handelt, genau denselben Verlauf. Es ist daher schwer zu sagen, ob bei der Bildung der letzteren der zu $-CH_2-$ *para*- oder *ortho*-ständige Rest CN eliminiert wird. Aus Gründen der sterischen Hinderung erscheint mir das erstere wahrscheinlicher, und ich möchte deshalb für das

[1]) J. v. Braun und O. Kruber, B. 46, 3470 [1913].

Produkt die eingangs aufgestellte Formel VIb bevorzugen, ohne indessen zu verkennen, daß die isomere Formel $CH_3.N(CN).C_6H_4.CH_2.C_6H_3(CH_3).NH.CH_3$ von vornherein nicht auszuschließen ist: eine Entscheidung zwischen den beiden ist zurzeit nicht möglich.

Das disekundäre Amin VIa und seine sämtlichen Derivate zeigen die weitgehendste Analogie mit der Base IVa und ihren Abkömmlingen.

2.4'-Dimethyldiamino-5-methyl-diphenylmethan krystallisiert sehr leicht und schmilzt bei 57°.

0.0929 g Sbst.: 9.9 ccm N (24°, 760 mm).

$C_{16}H_{20}N_2$. Ber. N 11.67. Gef. N 11.89.

Sein Pikrat fällt fest aus, verschmiert aber leicht an der Luft, die Benzoylverbindung zeigt nur geringe Krystallisationstendenz, während die Acetylverbindung mit Hilfe von Essigsäureanhydrid leicht fest vom Schmp. 124° gewonnen wird.

0.1654 g Sbst.: 12.8 ccm N (15°, 760 mm).

$C_{20}H_{24}O_2N_2$. Ber. N 8.65. Gef. N 9.01.

Ganz entsprechend dem Dinitrosoderivat von IVa ist die Nitrosoverbindung von VIa schwer löslich in Alkohol und sehr krystallisationsfreudig (Schmp, 101°).

0.0826 g Sbst.: 13.95 ccm N (21°, 760 mm).

$C_{16}H_{18}N_4O_2$. Ber. N 18.80. Gef. N 19.13.

Sie läßt sich in ganz derselben Weise wie das *symm.*-Dinitroso-dimethyl-diamino-diphenylmethan[1]) zum unsymmetrischen Dihydrazin (VIII.) reduzieren, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol fast denselben Schmelzpunkt zeigt (104—105°),

0.1421 g Sbst.: 0.3700 g CO_2, 0.1065 g H_2O.

$C_{16}H_{22}N_4$. Ber. C 71.11, H 8.15.

Gef. » 71.01, » 8.33.

und überraschenderweise genau dasselbe Verhalten Aldehyden und Ketonen gegenüber aufweist. Mit Ketonen kondensiert es sich nicht merklich, mit Aldehyden reagiert es mit größter Leichtigkeit unter Bildung von Kondensationsprodukten, die denen des symmetrischen Diphenylmethan-dimethyldihydrazins, $NH_2.N(CH_3).C_6H_4.CH_2.C_6H_4.N(CH_3).NH_2$, in Schmelzpunkt und Löslichkeit äußerst ähnlich sind[2]).

---

[1]) J. v. Braun, B. 41, 2169 [1908].

[2]) So z. B. schmilzt das Produkt aus Formaldehyd bei 140°, aus Önanthol bei 54°, aus Benzaldehyd bei 220°; Fructose und Dextrose reagieren nicht, Arabinose und Galaktose geben schleimige Niederschläge, die nach dem Trocknen bei 165° resp. 180° schmelzen. Rhamnose liefert etwas langsamer einen mehr körnigen Niederschlag vom Schmp. 159°.

Wie die disekundäre Base VIa der Base IVa sehr ähnelt, so stimmt auch VIb im Aussehen und in der Löslichkeit mit IVb. Das Produkt schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 111—112°,

0.1398 g Sbst.: 0.3942 g CO_2, 0.0873 g H_2O.

$C_{17}H_{19}N_3$. Ber. C 76.98, H 7.17,

Gef. » 76.90, » 6.98,

liefert ein in Alkohol schwer lösliches Pikrat vom Schmp. 173°, eine schlecht krystallisierende Benzoylverbindung (Schmp. 100°) und ein Nitrosoprodukt, das sich aus verdünntem Alkohol in gelben, glänzenden Blättchen vom Schmp. 105° abscheidet.

0.0857 g Sbst.: 14.85 ccm N (21°, 747 mm).

$C_{17}H_{18}N_4O$. Ber. N 19.05. Gef. N 19.29.

---

276. J. v. Braun: Über tertiäre Amino-benzylalkohole und ihre Derivate. V[1]): Basische Derivate des Benzophenons.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität und Technischen Hochschule Warschau.]

(Eingegangen am 2. Oktober 1916.)

Während sich bekanntlich das 4.4'-Tetramethyldiamino-diphenylmethan mit Hilfe von Chloranil recht glatt zum Michlerschen Keton oxydieren läßt[2]), stößt man auf Schwierigkeiten, wenn man diese Oxydation auf basische Diphenylmethan-Derivate zu übertragen versucht, die benachbart zur Methylenbrücke in einem oder in beiden Benzolkernen Substituenten tragen, welche, wie z. B. die Methyl- oder die Dimethylamidogruppe, sterisch hindernd wirken. Gerade solche Diphenylmethan-Abkömmlinge sind aber neuerdings durch die Synthese der tertiären Aminobenzylalkohole, insbesondere des leicht zu fassenden Alkohols aus Dimethyl-*p*-toluidin, in größerer Anzahl zugänglich geworden. Es bot daher ein gewisses Interesse, festzustellen, ob sich auf diese Verbindungen diejenige Methode übertragen läßt, die ich seinerzeit am Tetramethyldiamino-diphenylmethan[3]) und kürzlich am Tetramethyldiamino-xanthen[4]) ausprobiert hatte, und die 1. auf einen Ersatz der $N(CH_3)_2$-Gruppen durch $N(CH_3).CN$-Gruppen, 2. einer Oxydation der Methylengruppe zu Carbonyl, 3. einer Ver-

---

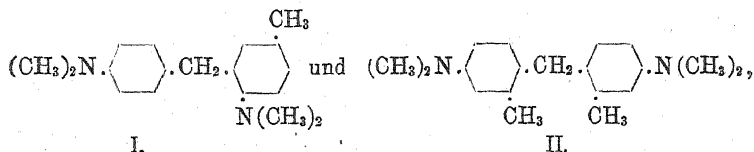
[1]) Frühere Mitteilungen: B. **45**, 2977 [1912]; **46**, 3056, 3460 [1913]; **49**, 691 [1916].

[2]) Kliegl, B. **39**, 691 [1906].

[3]) B. **37**, 2670 [1904]. [4]) B. **49**, 989 [1916].

seifung der $N(CH_3).CN$-Gruppen zu $NH.CH_3$-Gruppen und 4. ihrer Methylierung zu $N(CH_3)_2$-Gruppen beruht.

Zur Prüfung dieser Frage wählte ich die zwei Verbindungen:

$$\underset{\text{I.}}{(CH_3)_2N.C_6H_4.CH_2.C_6H_3(CH_3).N(CH_3)_2} \quad \text{und} \quad \underset{\text{II.}}{(CH_3)_2N.C_6H_3(CH_3).CH_2.C_6H_3(CH_3).N(CH_3)_2},$$

die ich für die in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen Versuche in größerer Menge dargestellt hatte, und stellte fest, daß die Reaktionen recht glatt verlaufen: die Oxydation von $-CH_2-$, die mit der energisch wirkenden Chromsäure ausgeführt wird, wird durch die benachbarten Substituenten nicht gehemmt, gleichzeitig aber zeigt sich, daß die an den Benzolkernen befindlichen Methylgruppen keiner Zerstörung unter dem Einfluß der Chromsäure anheimfallen. Damit ist ein Weg zur Gewinnung zahlreicher unsymmetrisch substituierter basischer Derivate des Benzophenons gegeben, während für die symmetrischen mit *para*-ständigen basischen Resten natürlich die Phosgen-Methode in erster Linie in Frage kommt.

Wird das aus Base I entstehende Dicyanderivat, $CH_3.(CN)N.C_6H_4.CH_2.C_6H_3(CH_3).N(CN).CH_3$, in der zur Lösung ausreichenden Menge Eisessig in der Wärme gelöst und Chromsäure (in wenig Eisessig gelöst) zugesetzt, so ist zur vollständigen Oxydation der Methylenbrücke ein fast dreifacher Überschuß an Oxydationsmittel notwendig. Man erwärmt, nachdem die erste heftige Reaktion vorüber ist, noch $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade, setzt Wasser zu, saugt das abgeschiedene farblose Cyanketon, $CH_3.(CN)N.C_6H_4.CO.C_6H_3(CH_3).N(CN).CH_3$ ab, trocknet und reinigt, da es in Alkohol allein sehr schwer löslich ist, dadurch, daß man es in wenig Chloroform löst und mit Alkohol ausfällt. Es stellt farblose verfilzte Nadeln dar vom Schmp. 237°. Die Ausbeute beträgt 75% der Theorie.

0.1055 g Sbst.: 0.2750 g CO_2, 0.0513 g H_2O. — 0.1618 g Sbst.: 26.2 ccm N (24°, 752 mm).

$C_{18}H_{16}ON_4$. Ber. C 71.05, H 5.25, N 18.42.
Gef. » 71.09, » 5.56, » 18.42.

Wird das Keton in fein verriebener Form in eine konzentrierte alkoholische Lösung von salzsaurem Hydroxylamin (2 Mol.) eingetragen und auf dem Wasserbade erwärmt, so geht es langsam unter Oximbildung in Lösung. Das Oxim wird durch Wasser ausgefällt und durch Auflösen in Alkohol und Ausspritzen mit Petroläther farblos und gut krystallisiert erhalten. Schmp. 177°.

0.1578 g Sbst.: 31.2 ccm N (22°, 750 mm).

$C_{18}H_{17}ON_5$. Ber. N 21.94. Gef. N 22.10.

Bei 2½-stündigem Kochen mit der fünfzehnfachen Menge konzentrierter Salzsäure, worin sich das Keton löst, verliert es seine zwei Cyangruppen. Das disekundäre Keton, $CH_3.NH.C_6H_4.CO.C_6H_3(CH_3).NH.CH_3$, fällt mit Ammoniak als grau-gelbe feste Masse aus und wird durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Petroläther, schließlich durch Umkrystallisieren aus wenig Alkohol analysenrein erhalten.

0.1346 g Sbst.: 0.3725 g CO_2, 0.0854 g H_2O. — 0.1426 g Sbst.: 14 ccm N (24°, 756 mm).

$C_{16}H_{18}ON_2$. Ber. C 75.59, H 7.09, N 11.02.
Gef. » 75.30, » 7.10, » 11.02.

Es stellt ein feines Pulver vom Schmp. 133° dar und besitzt ganz ähnlich dem *symm.*-Dimethyldiamino-benzophenon eine lebhaft gelb-grüne Farbe.

Das Platinsalz ist hellgelb, in Wasser unlöslich; es beginnt sich von 290° ab zu schwärzen und zu zersetzen (ber. Pt 29.36, gef. Pt 29.17); die Benzoylverbindung löst sich in Alkohol schwer und schmilzt bei 202°; die Nitrosoverbindung zeichnet sich durch eine viel geringere Färbung als die Ketobase selbst aus. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 221°.

0.1514 g Sbst.: 24 ccm N (23°, 758 mm).

$C_{16}H_{16}O_3N_4$. Ber. N 17 95. Gef. N 18.28.

Übergießt man die Base mit 3 Mol. Jodmethyl und erwärmt auf dem Wasserbade, so schmilzt sie allmählich zu einem braunen Öl. Man läßt nach 2 Stunden das überschüssige Jodmethyl verdampfen, löst in verdünnter Säure, setzt Alkali zu, schüttelt mit etwas Benzoylchlorid durch, filtriert die feste Masse, zerreibt mit verdünnter Säure und fällt endlich die tertiäre Ketobase $(CH_3)_2N.C_6H_4.CO.C_6H_3(CH_3).N(CH_3)_2$ aus der sauren Lösung. Sie löst sich in organischen Lösungsmitteln viel leichter als das Michlersche Keton und kann am besten rein erhalten werden, wenn man sie in nicht zu viel Alkohol löst, mit Ligroin geringe grüne Flocken ausfällt, schnell abgießt und unter Zusatz von noch mehr Ligroin stehen läßt. Es scheiden sich alsbald farblose, bei 143—144° schmelzende Blättchen ab, die analysenrein sind. Die Ausbeute beträgt 65%.

0.1096 g Sbst.: 0.3067 g CO_2, 0.0784 g H_2O.

$C_{18}H_{22}ON_2$. Ber. C 76.59, H 7.80.
Gef. » 76.32, » 8.00.

Ganz ähnlich wie bei der Cyanverbindung aus Base I läßt sich die Oxydation bei der Cyanverbindung aus Base II durchführen, nur ist die Ausbeute am cyanierten Keton geringer (50%). Die neue Verbindung, $CH_3.N(CN).(CH_3)C_6H_3.CO.C_6H_3(CH_3).N(CH_3).CN$, krystallisiert aus Alkohol in schönen, zuweilen etwas rötlich gefärbten Nadeln vom Schmp. 160°.

0.1478 g Sbst.: 0.3877 g CO_2, 0.0773 g H_2O. — 0.1016 g Sbst.: 15.8 ccm N (18°, 764 mm).

$C_{19}H_{18}ON_4$. Ber. C 71.70, H 5.66, N 17.61.
Gef. » 71.54, » 5.81, » 17.97.

Das disekundäre Keton, $CH_3.NH.C_6H_3(CH_3)—CO—C_6H_3(CH_3).NH.CH_3$, wird, nachdem die Verseifung in der oben beschriebenen Weise durchgeführt worden ist, am besten durch Einleiten von Ammoniak unter guter Kühlung ausgefällt. Es scheidet sich fest ab, schmilzt aber sehr niedrig und zeigt sehr wenig Neigung zum Krystallisieren, so daß es z. B. aus Alkohol mit Ligroin als ein erst nach langer Zeit erstarrendes Öl abgeschieden wird. Zur Reinigung wiederholt man am besten die Fällung mit gasförmigem Ammoniak aus ganz verdünnter saurer Lösung.

0.1528 g Sbst.: 14.8 ccm N (27°, 750 mm).

$C_{17}H_{20}ON_2$. Ber. N 10.45. Gef. N 10.49.

Das Produkt ist fast farblos und schmilzt bei 62—63°; es liefert eine schlecht krystallisierende Benzoylverbindung und ein Dinitrosoderivat, das sich gut aus verdünntem Alkohol umkrystallisieren läßt, hellgelb ist und sich bei 102° verflüssigt.

0.0838 g Sbst.: 12.6 ccm N (23°, 758 mm).

$C_{17}H_{18}O_3N_4$. Ber. N 17.18. Gef. N 16.94.

---

277. J. v. Braun und K. Heider: Über tertiäre Aminobenzylalkohole und ihre Derivate. VI: Trioxymethylen und Dimethyl-*o*-toluidin.

[Aus dem Chem. Institut der Universität und Techn. Hochschule Warschau.]

(Eingegangen am 2. Oktober 1916.)

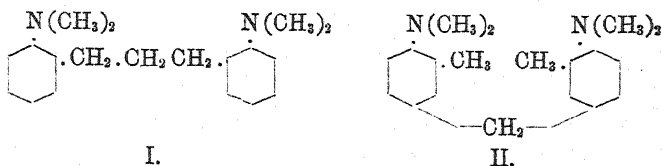
Dimethyl-*o*-toluidin setzt sich mit Formaldehyd so träge um, daß das Reaktionsprodukt — der 4-Dimethylamino-5-methylbenzylalkohol — nur bei langandauerndem Erwärmen der Komponenten in greifbarer Menge gefaßt werden kann, wie dies der eine von uns

in Gemeinschaft mit O. Kruber vor mehreren Jahren zeigen konnte[1]). Bis dahin wurde das Stattfinden einer Reaktion zwischen Dimethyl-*o*-toluidin und Formaldehyd überhaupt geleugnet, selbst beim Erhitzen auf hohe Temperaturen im Einschlußrohr, wie dies bei den vor längerer Zeit schon von Alexander[2]) ausgeführten Versuchen der Fall war. Gelegentlich dieser Versuche zeigte nun Alexander, daß, wenn man Trioxymethylen verwendet und bei Gegenwart einer verdünnten (1/2-prozentigen) Chlorzinklösung 18 Stunden auf 170—180° erhitzt, ein — nicht näher angegebener — Bruchteil des Dimethyl-*o*-toluidins in eine Base $C_{19}H_{26}N_2$ übergeht, die Alexander als ein Diphenyl-propan-Derivat (I.) formulierte: er wurde dazu durch die

$N(CH_3)_2$ $N(CH_3)_2$ $N(CH_3)_2$ $N(CH_3)_2$

$.CH_2.CH_2CH_2.$ $.CH_3$ $CH_3.$

$—CH_2—$

I. II.

Annahme geführt, daß die zu $N(CH_3)_2$ *ortho*-ständige Methylgruppe im Dimethyl-toluidin dieselbe Reaktionsfähigkeit wie die Methylgruppe im α-Picolin zeigen müsse.

Da diese Annahme bekanntlich völlig unzutreffend ist, schien es uns nicht uninteressant, die Base von Alexander näher zu untersuchen. Dabei stellten wir fest, daß, wenn man unter den von ihm angegebenen Bedingungen arbeitet, man nach Abtreiben des unveränderten Dimethyl-toluidins mit Wasserdampf in der Tat eine ganz einheitlich siedende, schwerflüchtige Base bekommt, deren Menge 25 % beträgt, deren Zusammensetzung genau der Formel $C_{19}H_{26}N_2$ entspricht:

0.1669 g Sbst.: 0.4933 g CO_2, 0.1320 g H_2O.

$C_{19}H_{26}N_2$. Ber. C 80.85, H 9.2.

Gef. » 80.61, » 8.8,

die aber keinen teerartigen Geruch, wie dies Alexander angibt, besitzt, sondern fast geruchlos ist, und die nicht unter 40 mm bei 227—229°, sondern — ohne Vor- und Nachlauf — unter 11 mm bei 223—224° destilliert; die Base besitzt demnach denselben Siedepunkt, wie das kürzlich von J. v. Braun, O. Kruber und E. Aust dargestellte, aus 4-Dimethylamino-5 methyl-benzylalkohol und Dimethyl-*o*-toluidin mit Hilfe von Chlorzink entstehende 4.4′-Tetramethyl-diamino-3.3′-dimethyl-diphenylmethan (II.)[3]), und daß sie da-

[1]) J. v. Braun und O. Kruber, B. 45, 2977 [1912].

[2]) B. 25, 2408 [1892]. [3]) B. 46, 3056 [1913].

mit in der Tat identisch ist, konnten wir mit Leichtigkeit durch Darstellung des charakterisch gelb gefärbten, bei 136° schmelzenden 6.6'-Dinitroderivats zeigen, das durch Behandlung mit Salpetersäure bei Gegenwart konzentrierter Schwefelsäure gewonnen werden kann (l. c.). Das angebliche 2.2'-Tetramethyldiamino-diphenylpropan existiert also nicht und ist aus der Literatur zu streichen.

---

278. J. v. Braun und Z. Arkuszewski: Äthylenbromid und Dimethyl-anilin.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität und Technischen Hochschule Warschau.]

(Eingegangen am 2. Oktober 1916.)

Vor einer längeren Reihe von Jahren hat Schoop[1]) die Beobachtung gemacht, daß Äthylenbromid und Dimethyl-anilin beim Zusammenbringen auf dem Wasserbade langsam auf einander einwirken und einen basischen Stoff liefern, welcher nach dem Abtreiben der leicht flüchtigen Ausgangsprodukte der Reaktion ein um 360° destillierendes, beim Erkalten fest werdendes Öl von der Zusammensetzung $C_{18}H_{24}N_2$ darstellt. Die Verbindung wurde von Schoop als Tetramethyldiamino-diphenyläthan (I.) aufgefaßt und wird als solche bis auf den heutigen Tag in den Handbüchern weitergeführt, obwohl bis jetzt nicht ein einziger Versuch vorliegt, der geeignet wäre, diese Auffassung zu stützen.

Im Anschluß an die in den letzten Jahren von dem einen von uns in Angriff genommenen synthetischen Versuche im Gebiete der fettaromatischen Verbindungen[2]) haben wir uns der Schoopschen Base zugewandt mit der Absicht, ihre Konstitution festzulegen und sie — falls sie sich als der Formel I entsprechend erweisen sollte — zum Ausgangspunkt für andere Verbindungen in der Diphenyläthan-Reihe zu machen.

Die Darstellung des Körpers ist recht einfach: wenn man Äthylenbromid (1 Mol.) und Dimethyl-anilin (2 Mol.) längere Zeit

---

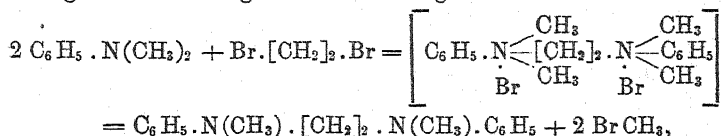
[1]) B. 13, 2196 [1880].

[2]) B. 43, 2837 [1910]; 44, 2867 [1911]; 45, 384, 1563, 2171, 2188, 2504, 2977 [1912]; 46, 1266, 1511, 1526 [1913]; 47, 262, 799 [1914].

auf dem Wasserbade erwärmt, sauer macht, das überschüssige Äthylenbromid ausäthert und nach dem Alkalischmachen das unverbrauchte Dimethylanilin mit Wasserdampf abtreibt, so hinterbleibt ein Öl, das unter 15 mm bei 220—223° ziemlich konstant und nur einen kleinen Rückstand hinterlassend siedet, schnell zu einer farblosen, bei 51° schmelzenden Masse erstarrt, und dessen Menge beim 8-tägigem Erwärmen der Komponenten ca. 15% der Theorie beträgt.

Um der Natur der Verbindung, die bei der Verbrennung mit der Theorie übereinstimmende Zahlen lieferte ($C_{18}H_{24}N_2$. Ber. C 80.6, H 8.95, gef. C 80.25, H 8.7) beizukommen, versuchten wir zunächst sie durch Bromcyan zum sekundären Diamin abzuwandeln, um aus dem letzteren dann zum *p,p'*-Diamino-dibenzyl, $NH_2.C_6H_4.CH_2.CH_2.C_6H_4.NH_2$, zu gelangen. Dabei ergab sich aber ein unerwartetes Resultat. Die Reaktion mit Bromcyan, die ohne besondere Intensität verläuft, lieferte uns ein ätherlösliches Produkt, das nach dem Ausschütteln mit verdünnter Säure unter 10 mm bei 134° destillierte, beim Abkühlen zu einer bei 28° schmelzenden Krystallmasse erstarrte und sich als Phenyl-methyl-cyanamid, $C_6H_5.N(CH_3).CN$, erwies. Daraus mußte geschlossen werden, daß eine Verknüpfung zweier Benzolkerne durch die $—CH_2.CH_2—$Brücke auf keinen Fall hatte stattfinden können, und es ergab sich als wahrscheinlichste Deutung der Reaktion zwischen Äthylenbromid und Dimethylanilin die in folgender Gleichung zum Ausdruck gebrachte:

$$2\,C_6H_5.N(CH_3)_2 + Br.[CH_2]_2.Br = \left[C_6H_5.\underset{Br}{N}\begin{smallmatrix}CH_3\\ CH_3\end{smallmatrix}[CH_2]_2.\underset{Br}{N}\begin{smallmatrix}CH_3\\ CH_3\end{smallmatrix}C_6H_5\right]$$

$$= C_6H_5.N(CH_3).[CH_2]_2.N(CH_3).C_6H_5 + 2\,BrCH_3,$$

bei welcher das nur wenig im Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt verschiedene Diphenyl-dimethyl-äthylendiamin (ber. C 80.0, H 8.33) entsteht. In der Tat ergab ein direkter Vergleich mit der letzteren, leicht aus Methylanilin und Äthylenbromid darstellbaren Base [1]) die absolute Identitität: Siedepunkt und Schmelzpunkt erwiesen sich gleich (Mischprobe), und ebenso identisch erwiesen sich die Derivate.

Von diesen ist das schon von Fröhlich beschriebene Pikrat fest und schmilzt bei 178°, das leicht durch Bromieren in Eisessig entstehende, noch unbekannte *p,p'*-Dibromderivat löst sich schwer in Alkohol und krystallisiert daraus in Form eines feinen, farblosen Krystallmehls vom Schmp. 169°.

---

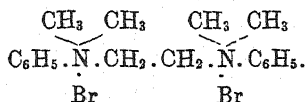
[1]) E. Fröhlich, B. 40, 762 [1907].

0.1638 g Sbst.: 0.2905 g CO_2, 0.0718 g H_2O.

$C_{16}H_{18}N_2Br_2$. Ber. C 48.24, H 4.42.

Gef. » 48.36, » 4.9.

Es verdankt also das Produkt der Reaktion seine Enstehung zweifellos einer vorübergehenden Alkylierung des Dimethylanilins am N durch Äthylenbromid und einer schon bei Wasserbad-Temperatur stattfindenden Dissoziation des diquartären Bromids,

$$\begin{array}{c} CH_3 \quad CH_3 \qquad CH_3 \quad CH_3 \\ C_6H_5.\overset{}{N}.CH_2.CH_2.N.C_6H_5. \\ Br \qquad\qquad Br \end{array}$$

Von dem Verhalten des Diphenyl-dimethyl-äthylendiamins ist am bemerkenswertesten die schon von Schoop beobachtete, später von Heumann und Wiernik[1]) etwas genauer untersuchte Färbung, die es an der Luft und mit einer Reihe von Oxydationsmitteln zeigt; sie scheint merkwürdigerweise Fröhlich und auch Wedekind, der in letzter Zeit quartäre Derivate dieses Diamins dargestellt hat[2]), nicht weiter aufgefallen zu sein, wenigstens fehlt in ihren Publikationen jeder Hinweis darauf.

Diese Färbung, die in schwach saurer Lösung schon mit Spuren von Eisenchlorid, Chlorkalk, Kaliumbichromat und, wie wir im Gegensatz zu Heumann und Wiernik feststellten, auch in alkoholischer Lösung mit Chloranil auftritt, hat einen zwischen Grünblau und Rotblau etwas variierenden Ton, ist ungemein intensiv und wiederholt sich bei den zwei Homologen der Äthylenverbindung: bei der Trimethylenverbindung, $C_6H_5.N(CH_3).[CH_2]_3.N(CH_3).C_6H_5$, und — etwas schwächer — bei der Tetramethylenverbindung, $C_6H_5.N(CH_3).[CH_2]_4.N(CH_3).C_6H_5$, nicht aber mehr bei der Pentamethylenverbindung, $C_6H_5.N(CH_3).[CH_2]_5.N(CH_3).C_6H_5$, welche durch Eisenchlorid, Kaliumbichromat usw. lediglich gelbrot wie Dimethylanilin gefärbt wird. Mit der Erforschung dieser Oxydationsprodukte, die offenbar einer ganz neuen Farbstoffklasse angehören und deren Isolierung nicht ganz einfach ist, sind wir zurzeit noch beschäftigt.

---

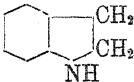
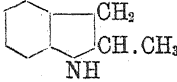
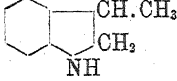
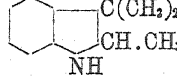
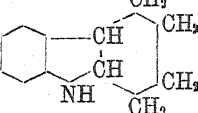
1) B. 20, 909 [1887].

2) Wedekind und Mayer, B. 42, 303 [1909]; Wedekind und Paschke, B. 44, 1406 [1911].

279. J. v. Braun, K. Heider und L. Neumann: Die Aufspaltung des hydrierten Indol- und Chinolin-Ringes durch Reduktion. III. Substituierte Hydro-indol-Basen.

[Aus dem Chem. Institut der Universität Breslau und dem Chem. Institut der Universität und Techn. Hochschule Warschau.]

(Eingegangen am 2. Oktober 1916.)

Im Gegensatz zum Tetrahydro-chinolin, welches in Form des quartären Chlormethylats durch Natriumamalgam zu einem Gemisch von Kairolin und γ-Phenylpropyl-dimethylamin reduziert wird[1]), wird der Dihydro-indol-Ring unter analogen Bedingungen nach drei verschiedenen Richtungen, nämlich unter Bildung von *N*-Methyl-dihydro-indol, *o*-Äthyl-dimethylanilin und β-Phenyläthyl-dimethylamin verändert[2]). Mit Rücksicht darauf, daß in der Chinolin-Reihe der Verlauf der Reduktion durch Substitution im Benzolkern nicht beeinflußt wird, kann auch für die Indol-Reihe mit ziemlicher Sicherheit angenommen werden, daß die Einführung von Substituenten in die aromatische Hälfte des Moleküls keinen Einfluß auf Art und Menge der Reduktionsprodukte ausüben wird. Ein solcher Einfluß schien uns aber nicht ausgeschlossen, wenn man in dem stickstoffhaltigen Ring Veränderungen vornehmen würde, und wir zogen daher bei der Fortführung der Arbeit zunächst eine Anzahl von Dihydro-indol-Derivaten in den Kreis der Untersuchung, die in der Pyrrol-Hälfte mehr oder weniger stark mit Kohlenstoffseitenketten beladen sind; es sind dies das Dihydro-methylketol, das Dihydro-skatol, das α,β,β-Trimethyl-dihydro-indol und das Hexahydro-carbazol, die natürlich in Form ihrer quartären Chlormethylate untersucht wurden[3]).

Das Resultat unserer Versuche findet sich in der folgenden Tabelle, in welche der Vollständigkeit halber auch das Dihydro-

---

[1]) J. v. Braun und E. Aust, B. 49, 501 [1916].

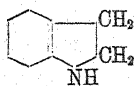
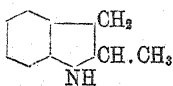
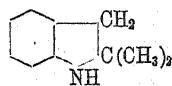
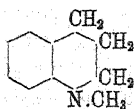
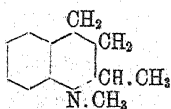
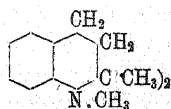
[2]) J. v. Braun und L. Neumann, B. 49, 1283 [1916].

[3]) Der Vollständigkeit halber hätten wir die Versuche noch gern auf das in der Literatur einmal erwähnte α,α-Dimethyl-dihydro-indol ausgedehnt. Leider war es uns nicht möglich, die Verbindung zu fassen: durch Reduktion des Isopropylen-*o*-aminobenzylalkohols sind wir kein einziges Mal zu einer Base gekommen, die nach Paal und Landenheimer (B. 25, 2967 [1892]) unter Wasserabspaltung in α,α-Dimethyl-dihydro-indol übergeht, sondern wir erhielten immer *o*-Toluidin. Es mag sein, daß es uns nicht gelungen ist, die richtigen Bedingungen bei der Reduktion zu treffen, abgesehen davon aber scheint uns, daß die Verbindung noch durchaus revisionsbedürftig ist. Ihr Siedepunkt fällt, wie die folgende Zusammen-

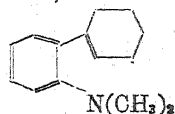
indol selber aufgenommen wurde, und in welcher die relativen Mengen der drei Arten von Reduktionsprodukten zusammengestellt sind.

	Formel	Tertiäre cyclische Base	Offene aromatische Base	Fett-aromatische Base
1. Dihydro-indol,	$C_6H_4<(CH_2.CH_2)>NH$	75 %	8 %	17 %
2. Dihydro-methylketol,	$C_6H_4<(CH_2.CH.CH_3)>NH$	40 %	40 %	20 %
3. Dihydro-skatol,	$C_6H_4<(CH.CH_3.CH_2)>NH$	76 %	Spuren	24 %
4. Trimethyl-dihydro-indol,	$C_6H_4<(C(CH_3)_2.CH.CH_3)>NH$	90 %	10 %	Spuren
Hexahydro-carbazol,	$C_6H_4<(CH.CH)>NH$, $CH.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH$	88 %	3.6 %	8.4 %

Das Resultat ist nach zwei Richtungen bemerkenswert: Es zeigt erstens, in wie hohem Maße der quantitative Verlauf der Reaktion von der Substitution der Pyrrolhälfte des Indolringes abhängt, wie außerordentlich groß insbesondere die Schwankungen in der Ausbeute an *ortho*-substituierten Dimethyl-anilinen (Spalte 2) sind, es zeigt aber auf der anderen Seite, daß eine einfache Gesetzmäßigkeit für den Verlauf der Wasserstoff-Addition nicht vorzuliegen scheint: vergleicht man z. B. die Basen 1, 2 und 3 miteinander, so folgt, daß Substitu-

stellung zeigt, zu sehr aus der Reihe heraus, so daß Paal und Landenheimer in Wirklichkeit vielleicht eine ganz andere Substanz in den Händen gehabt haben.

$C_6H_4<(CH_2.CH_2)>NH$	$C_6H_4<(CH_2.CH.CH_3)>NH$	$C_6H_4<(CH_2.C(CH_3)_2)>NH$
229—230°	227—228°	210° (?)
$C_6H_4<(CH_2.CH_2.CH_2)>N.CH_3$	$C_6H_4<(CH_2.CH_2.CH.CH_3)>N.CH_3$	$C_6H_4<(CH_2.CH_2.C(CH_3)_2)>N.CH_3$
247—250°	245—248°	269—270°

tion am α-Kohlenstoffatom den Indolring stark lockert, und daß insbesondere die Bindung $-N(CH_3)$〰$\dot{C}H.R$ sehr geschwächt wird, während eine Substitution am β-Kohlenstoffatom (Base 3) von viel geringerem Einfluß ist; findet aber, wie in 4 und 5, Substitution an beiden Stellen statt, so kommt die Substitution am α-Kohlenstoffatom sehr viel weniger zur Geltung, ja der ganze Ring nimmt gegenüber 1 nicht unbedeutend an Festigkeit zu. Das sind zweifellos sehr eigenartige Tatsachen, deren Gesamtergebnis — nachdem noch eine Anzahl analoger Fälle zur Untersuchung gelangt sein wird — vielleicht von Einfluß auf die Vertiefung unserer Vorstellungen über das Spiel der Kräfte in kohlenstoffhaltigen Molekülen sein wird.

Bemerkenswert ist, daß die dem Natriumamalgam gegenüber zutage tretenden Verschiedenheiten in der Ringfestigkeit der Indolbasen bei der Hofmannschen Reaktion sich nicht oder kaum bemerkbar machen. Die zwei Verbindungen, die man als extreme Glieder der Reihe betrachten kann: das Dihydro-methylketol und das Hexahydrocarbazol liefern, wenn man die ihren Jodmethylaten entsprechenden quartären Hydroxyde destilliert, die tertiären methylierten Indolbasen und zwar des Dihydro-methylketol völlig rein, die Carbazolbase mit einer nur ganz kleinen Beimengung eines zweiten Stoffes, der aller Wahrscheinlichkeit nach das Produkt der Ringöffnung,

$N(CH_3)_2$

[o-Dimethylamino-phenyl]-1-*cyclo*-hexen-1, ist.

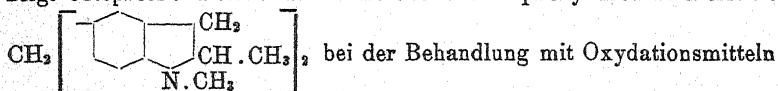
Praktisch bietet von den im experimentellen Teil beschriebenen Tatsachen vielleicht die ergiebige Bildung von o-Propyl-dimethylanilin aus Dihydro-methylketol ein gewisses Interesse: denn sie zeigt, daß in α-substituierten Indolen ein für die Gewinnung *ortho*-substituierter Dimethylaniline geeignetes Ausgangsmaterial vorliegt.

Experimentelles.

Die Behandlung der den Basen 2, 3, 4 und 5 entsprechenden quartären Chlormethylate mit Natriumamalgam geschah in der früher beschriebenen Weise, und auch die Trennung der Reduktionsprodukte durch sukzessive Anwendung von Formaldehyd in saurer Lösung und von Jodmethyl wurde ganz wie beim Dihydroindol bewerkstelligt. Hervorheben möchten wir, daß es uns beim Dihydro-methylketol und Hexahydro-carbazol möglich war — zum ersten Mal im Gebiete der cyclischen Basen —, die den tertiären Aminen der 1. Spalte entsprechenden Diphenyl-methan-Derivate fest und analysenrein zu

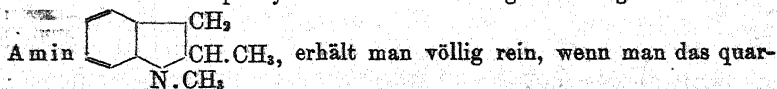
fassen, und daß beim Trimethyl-dihydroindol wenigstens das Jodmethylat des entsprechenden Diphenyl-methan-Körpers rein isoliert werden konnte. Während die *ortho*-substituierten tertiären Aniline der Spalte 3 als solche (dort natürlich, wo sie sich in greifbarer Menge bilden) zu fassen waren, konnten die in Spalte 3 stehenden fettaromatischen Amine bei dem von uns gewählten — wie es scheint, einzig in Betracht kommenden — Trennungsweg nur als quartäre Jodmethylate gewonnen werden; leicht ließen sich aber die aus ihnen durch den Ammoniumhydroxyd-Zerfall hervorgehenden ungesättigten Kohlenwasserstoffe isolieren, die natürlich alle als mehr oder weniger substituierte Styrole aufzufassen sind.

Dihydro-methylketol (2).

Das bereits bekannte Jodmethylat des *N*-Methyl-dihydromethylketols bildet sich fast quantitativ, wenn Methyl-dihydroketol mit 1 Mol. NaOH und etwas mehr als 2 Mol. Jodmethyl in wäßriger Suspension auf dem Wasserbade bis zur Bildung einer klaren Lösung erwärmt wird. Die beim Erkalten sich abscheidende Substanz ist sofort analysenrein (Schmp. 202°). Nach dem Umsetzen mit Chlorsilber, Eindampfen und Behandlung mit Natriumamalgam bekommt man in einer 85 % der Theorie entsprechenden Ausbeute ein basisches Öl, das recht einheitlich (unter 15 mm bei 101—102°) siedet, starke Rotfärbung mit salpetriger Säure, intensive Malachitgrün-Reaktion zeigt und eine zwischen $C_{10}H_{13}N$ und $C_{11}H_{17}N$ liegende Zusammensetzung hat. Nach 18-stündigem Erwärmen mit $^1/_2$ Mol. Formaldehyd in salzsaurer Lösung, Alkalischmachen und Durchleiten von Wasserdampf hinterbleibt in einer 40 % der Rohbase entsprechenden Menge ein sehr bald erstarrendes Öl, das sich wie das Tetramethyldiamino-diphenylmethan schwer in Alkohol löst, aber viel weniger gut daraus krystallisiert. Es schmilzt bei 120° nach vorhergehendem Erweichen und zeigt entsprechend seiner Natur als basisches Diphenyl-methan-Derivat:

$CH_2\left[C_6H_3<^{CH_2}_{N.CH_3}>CH.CH_3\right]_2$ bei der Behandlung mit Oxydationsmitteln die Färbung des Michlerschen Hydrols.

0.1022 g Sbst.: 8.1 ccm N (19°, 753 mm).

$C_{21}H_{26}N_2$. Ber. N 9.1. Gef. N 8.95.

Das diesem Diphenyl-methan-Derivat zugrunde liegende tertiäre Amin $C_6H_4<^{CH_2}_{N.CH_3}>CH.CH_3$, erhält man völlig rein, wenn man das quartäre Jodid des Dihydro-methylketols entjodet und die Ammoniumbase

destilliert. Den Schmelzpunkt des Pikrats fanden wir in Übereinstimmung mit einem Vergleichspräparat bei 158° liegend.

Das mit Wasserdampf nach der Formaldehyd-Behandlung übergehende Öl, das weder die Nitroso-, noch die Malachitgrün-Färbung mehr zeigt, besitzt die genaue Zusammensetzung $C_{11}H_{17}N$:

0.1178 g Sbst.: 0.3489 g CO_2, 0.1115 g H_2O.

$C_{11}H_{17}N$. Ber. C 80.88, H 10.50.
Gef. » 80.78, » 10.51,

ist aber nicht, wie im Falle des isomeren Tetrahydro-chinolins, reines fettaromatisches Amin, $C_6H_5.CH_2.CH(CH_3).N(CH_3)_2$, sondern besteht aus letzerem nur zu einem Drittel, während es zu zwei Dritteln *o*-Propyl-dimethylanilin, (*o*)-$C_3H_7.C_6H_4.N(CH_3)_2$, enthält — dieselbe Base, die Emde seinerzeit[1]) irrtümlicherweise in dem Reduktionsprodukt des Kairolin-Chlormethylats angenommen hat Zur Isolierung dieser Verbindung versetzt man das Gemisch mit etwas mehr als 1 Mol. Jodmethyl, erwärmt nach kurzem Stehen in der Kälte noch ½ Stunde auf dem Wasserbade, saugt nach Zusatz von Äther das Jodmethylat des [β-Dimethylamino-*n*-propyl]-benzols ab und fraktioniert den Ätherinhalt. Das *o*-Propyl-dimethylanilin verflüchtigt sich als wasserhelle, anilinähnlich riechende Flüssigkeit unter 17 mm konstant bei 104—105°, zeigt also einen genau so viel unterhalb der Siedetemperatur des *o*-Propyl-anilins (116° bei 15 mm)[2]) liegenden Siedepunkt, wie das *o*-Dimethyl-toluidin gegenüber dem *o*-Toluidin.

0.1155 g Sbst.: 0.3425 g CO_2, 0.1095 g H_2O.

$C_{11}H_{17}N$. Ber. C 80.88, H 10.50.
Gef. » 80.87, » 10.61.

Das Pikrat der neuen Base ist in Alkohol ziemlich schwer löslich und schmilzt bei 150°.

0.1029 g Sbst.: 12.9 ccm N (20°, 754 mm).

$C_{17}H_{20}N_4O_7$. Ber. N 14.3. Gef. N 14.3.

Das Platinsalz kommt aus heißem Wasser, das es in geringer Menge aufnimmt, beim Erkalten als feines rotes Pulver heraus, das sich bei 140° schwärzt und bei 146° schmilzt.

0.1328 g Sbst.: 0.0356 g Pt.

$C_{22}H_{36}N_2Cl_6Pt$. Ber. Pt 26.56. Gef. Pt 26.81.

Das Jodmethylat schmilzt bei 148° und bildet sich noch träger als das Jodmethylat des *o*-Äthyl-dimethylanilins, das seinerseits hinter dem Dimethyl-*o*-toluidin zurücksteht: bei 120-stündiger Einwirkung bei Zimmertemperatur gleicher Gewichtsmengen Jodmethyl und Propyl-

[1]) A. **391**, 88 [1912].

[2]) J. v. Braun und M. Rawicz, B. **49**, 803 [1916].

base beträgt die Umsetzung 3%, während sie bei der Äthylverbindung 3.5% erreicht, um bei der Methylverbindung auf 7.5% zu steigen; das ist bemerkenswert, weil bei der Veresterung *ortho*-substituierter organischer Säuren die vom benachbarten Alkylrest bewirkte sterische Hinderung bekanntlich von der Größe dieses Alkylrestes unabhängig ist [1]), so daß man es hier mit einer bemerkenswerten Verschiedenheit zu tun hat.

Das Jodmethylat des [β-Dimethylamino-*n*-propyl]-benzols,

$$C_6H_5.CH_2.CH(CH_3).N(CH_3)_3J,$$

0.1185 g Sbst.: 0.0497 g J (nach Dennstedt).

$C_{12}H_{20}NJ$. Ber. J 41.6. Gef. J 41.8,

schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol-Äther bei 228° und zerfällt nach dem Entjoden mit Silberoxyd beim Destillieren glatt in Trimethylamin und Isoallyl-benzol, $C_6H_5.CH:CH.CH_3$, das über Natrium destilliert den bekannten Sdp. 176—177° zeigte.

0.0860 g Sbst.: 0.2880 g CO_2, 0.0685 g H_2O.

C_9H_{10}. Ber. C 91.45, H 8.55.
Gef. » 91.40, » 8.85.

Dihydro-skatol (3).

Das quartäre Jodmethylat des Dihydro-skatols bildet sich aus Dihydro-skatol ebenso leicht wie die analoge Verbindung aus Dihydro-methylketol, zeigt fast denselben Schmelzpunkt (203—204°) und ist in Wasser ebenso schwer löslich.

0.2074 g Sbst.: 0.1692 g AgJ.

$C_{11}H_{16}NJ$. Ber. J 43.91. Gef. J 44.10.

Nach der Behandlung mit Chlorsilber, Natriumamalgam und Formaldehyd erhält man das Diphenyl-methan-Derivat der Hydro-skatol-Reihe als eine zwar feste, aber amorphe Masse, die sich in eine krystallisierte analysenreine Form nicht überführen ließ. Der mit Wasserdampf flüchtige Teil der Reaktionsmasse siedet unter 18 mm fast konstant bei 97—98°, besitzt die Zusammensetzung $C_{11}H_{17}N$:

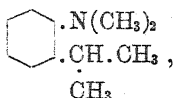
0.1247 g Sbst.: 0.3689 g CO_2, 0.1203 g H_2O. — 0.1401 g Sbst.: 10.8 ccm N (21°, 754 mm).

$C_{11}H_{17}N$. Ber. C 80.91, H 10.51, N 8.59.
Gef. » 80.68, » 10.80, » 8.72,

und besteht fast ausschließlich aus [β-Dimethylamino-isopropyl]-benzol, $C_6H_5.CH(CH_3).CH_2.N(CH_3)_2$; denn wenn man ihn vor-

[1]) Vergl. V. Meyer und H. Erb, B. 28, 2789 Anm. 2 [1895]. J. van Loon und V. Meyer, B. 29, 845 [1896].

sichtig in der Kälte mit Jodmethyl behandelt und nach 24 Stunden das Jodmethylat absaugt, so kann im Filtrat nur noch eine Spur eines basischen, anilinähnlich riechenden Körpers isoliert werden, der zweifellos das *o*-Isopropyl-dimethylanilin,

$$C_6H_4 \begin{cases} .N(CH_3)_2 \\ .CH.CH_3 \\ \quad\; CH_3 \end{cases},$$

darstellt. Er liefert — mit diesen Feststellungen mußten wir uns begnügen — ein bei 139° schmelzendes (einige Grade vorher aber schon erweichendes) Pikrat von richtigem Stickstoffgehalt:

0.2183 g Sbst.: 28.0 ccm N (20°, 755 mm).

$C_{17}H_{20}O_7N_4$. Ber. N 14.29. Gef. N 14.59,

und zeigt ebenso wenig wie Dimethyl-*o*-toluidin und seine Homologen die Nitroso- und Malachitgrün-Färbung.

Das oben erwähnte Jodmethylat, $C_6H_5.CH(CH_3).CH_2.N(CH_3)_3J$,

0.1184 g Sbst.: 0.2053 g CO_2, 0.0730 g H_2O, 0.0495 g J. — 0.1140 g Sbst.: 4.6 ccm N (20.5°, 754 mm).

$C_{12}H_{20}NJ$. Ber. C 47.20, H 6.61, N 4.57, J 41.60.
Gef. » 47.29, » 6.90, » 4.59, » 41.81,

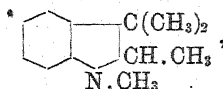
schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol-Äther bei 158° und zerfällt nach der Behandlung mit Silberoxyd beim Destillieren völlig glatt unter Bildung von Trimethylamin und α-Methylstyrol, $C_6H_5.C(CH_3):CH_2$, vom Sdp. 163—164° unter 752 mm.

0.2097 g Sbst.: 0.7036 g CO_2, 0.1630 g H_2O.

C_9H_{10}. Ber. C 91.46, H 8.54.
Gef. » 91.51, » 8.70.

α,β,β-Trimethyl-dihydroindol (4).

Das *N*,α,β,β-Tetramethyl-dihydroindol,

$$C_6H_4 \begin{cases} —C(CH_3)_2 \\ \quad\;\; |CH.CH_3 \\ —N.CH_3 \end{cases},$$

läßt sich bekanntlich leicht aus dem Methyl-phenyl-hydrazon des Isopropyl-methyl-ketons durch Kondensation mit Chlorzink[1]) und Reduktion der Indoleninbase mit Zinn und Salzsäure[2]) erhalten. Wir fanden, daß die Reduktion der letzten Anteile sehr viel Zeit erfordert, aber nicht unbedingt nötig ist, wenn man auf das Jodmethylat des *N*,α,β,β-Tetramethyl-dihydro-indols hinarbeitet. Die noch nicht vollends reduzierte, sich infolgedessen an der Luft rötlich färbende Base

[1]) B. 31, 1497 [1898]. [2]) A. 242, 355 [1887].

wird mit Jodmethyl im Rohr 4 Stunden auf 100° erwärmt, die feste rötliche Masse mit Alkohol aufgekocht, mit Äther versetzt, abgesaugt, in heißem Wasser gelöst, ohne Rücksicht auf eine beim Erkalten erfolgende Abscheidung mit konzentrierter Natronlauge versetzt, dann die abgeschiedene feste Masse in heißem Alkohol gelöst und mit Äther gefällt, wobei die aus nicht reduziertem Ausgangsmaterial hervorgehende Pseudobase gelöst bleibt. Das Jodmethylat des *N*,*α*,*β*,*β*-Tetramethyl-dihydro-indols erhält man so als völlig farblose, sich nicht an der Luft rötende, reine Krystallmasse vom richtigen Verflüchtigungspunkt 251°.

Nach der Umsetzung mit Chlorsilber und Behandlung mit Natriumamalgam liefert das quartäre Jodid in fast theoretischer Ausbeute ein Basengemenge, von dem der allergrößte Teil (90%) mit Formaldehyd in Reaktion tritt. Das Reaktionsprodukt, das mit Oxydationsmitteln intensive Blauviolettfärbung zeigt, stellt eine halbfeste, nur wenig krystallisationsfreudige Masse dar, die sich aber beim Übergießen mit Jodmethyl leicht unter Erwärmung zu einer Krystallmasse vereinigt. Diese schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol-Äther über 300° unter Zersetzung und besitzt die erwartete Zusammensetzung eines Diphenyl-methan-Derivats.

0.1389 g Sbst.: 0.2573 g CO_2, 0.0811 g H_2O.

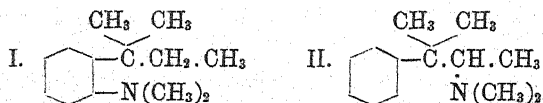
$C_{27}H_{40}N_2J_2$. Ber. C 50.15, H 6.20.
Gef. » 50.44, » 6.54.

Der geringe, sich mit Formaldehyd nicht kondensierende Teil des Reduktionsproduktes siedet, nachdem er mit Wasserdampf abgeblasen worden ist, sehr konstant bei 122—123° (23 mm), besitzt eine scharf auf die Formel $C_{13}H_{21}N$ stimmende Zusammensetzung:

0.1093 g Sbst.: 0.3268 g CO_2, 0.1062 g H_2O.

$C_{13}H_{21}N$. Ber. C 81.68, H 11.00.
Gef. » 81.54, » 10.88,

und liefert Salze, die einen verhältnismäßig wenig unscharfen Schmelzpunkt zeigen. Daß die Base in der Tat im wesentlichen das einheitliche *o*-Isoamyl-dimethylanilin (I.) ist und nur Spuren der isomeren fettaromatischen Base (II.) enthält, folgt aus ihrem Verhalten

I. C_6H_4 mit —C(CH₃)₂.CH₂.CH₃ und —N(CH₃)₂   II. C_6H_5—C(CH₃)₂.CH(N(CH₃)₂).CH₃

gegen Jodmethyl, mit welchem in der Kälte nur eine ganz geringe Jodmethylat-Abscheidung erfolgt. Das hiervon befreite Amin liefert nunmehr Salze, die fast völlig scharf schmelzen.

Das Chlorhydrat ist leicht löslich in Alkohol, wird bei 150° rosa und schmilzt bei 164° zu einer violetten Flüssigkeit.

0.1059 g Sbst.: 0.2649 g CO_2, 0.0948 g H_2O. — 0.1352 g Sbst.: 0.0207 g Cl (nach Dennstedt).

$C_{13}H_{22}NCl$. Ber. C 68.58, H 9.68, Cl 15.59.
Gef. » 68.20, » 9.95, » 15.33.

Das Pikrat fällt aus der ätherischen Lösung in gelben Nadeln aus, erweicht bei 180° und schmilzt bei 182°.

0.0734 g Sbst.: 8.8 ccm N (21°, 747 mm).

$C_{19}H_{24}O_7N_4$. Ber. N 13.33. Gef. N 13.32.

Hexahydro-carbazol (5).

Das aus dem Hexahydro-carbazol[1]) ganz wie beim Dihydro-skatol und Dihydro-methylketol darstellbare quartäre methylierte Jodid scheidet sich beim Erkalten der wäßrigen Lösung als ein dickes Öl ab, das nach dem Aufnehmen mit Chloroform, Fällen mit Äther und Anreiben mit Alkohol fest wird. Aus heißem Alkohol krystallisiert es in farblosen Krystallen vom Schmp. 187°. Die Ausbeute beträgt 80%.

0.1338 g Sbst.: 0.0515 g J (nach Dennstedt).

$C_{14}H_{20}NJ$. Ber. J 38.58. Gef. J 38.49.

Setzt man es mit Silberoxyd um und destilliert, so erhält man ein im Gegensatz zum sekundären Hexahydro-carbazol nicht erstarrendes Öl, das unter 24 mm völlig konstant bei 162° siedet, der Analyse zufolge reines *N*-Methyl-hexahydrocarbazol ist:

0.1342 g Sbst.: 0.4104 g CO_2, 0.1107 g H_2O.

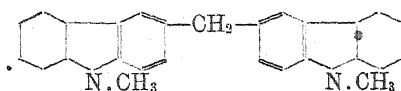
$C_{13}H_{17}N$. Ber. C 83.42, H 9.09.
Gef. » 83.40, » 9.23,

zweifellos aber noch eine kleine, analytisch nicht zum Ausdruck kommende Beimengung enthält: denn die Salze zeigen keinen ganz scharfen Schmelzpunkt (das Pikrat 133—136°, das in Wasser leicht lösliche Platinsalz unscharf um 115° herum), und bei der Einwirkung von Jodmethyl bleibt eine ganz kleine Menge Base unverbunden: wir halten es für wahrscheinlich, daß bei der Destillation zum geringen Teil neben Methylalkohol-Abspaltung noch Öffnung des Indolringes unter Bildung von [*o*-Dimethylamino-phenyl]-1-*cyclo*-hexen-1 stattfindet. Beim Behandeln mit Formaldehyd (½ Mol.) in salz-

[1]) Bezüglich der Darstellung des Hexahydro-carbazols vergl. die Vorschrift von Borsche, A. 359, 49 [1908].

saurer Lösung geht das Methyl-hexahydrocarbazol in das zugehörige mit Wasserdampf nicht flüchtige feste Diphenyl-methan-Derivat,

$-CH_2-$

$N.CH_3$ $N.CH_3$

über, das sich in Alkohol ziemlich leicht löst und durch vorsichtigen Zusatz von Wasser in Form eines farblosen krystallinischen Niederschlags vom Schmp. 116—117° gewonnen werden kann.

0.1101 g Sbst.: 0.3351 g CO_2, 0.0956 g H_2O.

$C_{27}H_{34}N_2$. Ber. C 82.98, H 9.84.

Gef. » 83.01, » 9.71.

Das Chlorhydrat fällt in Äther als voluminöser, weißer Niederschlag aus, der bei 110° schmilzt, aber einige Grade vorher erweicht.

0.1532 g Sbst.: 0.0255 g Cl[1]).

$C_{27}H_{36}N_2Cl_2$. Ber. Cl 16.32. Gef. Cl 16.64.

Das Jodmethylat bildet sich leicht und schmilzt bei 180°.

0.1326 g Sbst.: 0.0519 g J[1]).

$C_{29}H_{40}N_2J_2$. Ber. J 39.32. Gef. J 39.10.

Das zugehörige Hydrol endlich zeigt dieselben Farberscheinungen wie das Michlersche Hydrol, stellt aber eine schwer zu reinigende amorphe, flockige Masse dar. —

Das Produkt der Natriumamalgam-Einwirkung auf das quartäre Methylchlorid des Hexahydro-carbazols bildet sich in einer Ausbeute von 83%, siedet unter 17 mm bei 153—154° und läßt sich mit Formaldehyd zu fast $^9/_{10}$ in das eben erwähnte Diphenyl-methan-Derivat überführen. Der nicht mit Formaldehyd reagierende Teil ist sehr schwer flüchtig mit Wasserdampf (für 4 g waren beispielsweise 11 Stunden nötig), stellt ein farbloses und ziemlich geruchloses Öl dar, zeigt keine Nitroso- und Malachitgrün-Färbung, siedet unter 23 mm bei 153—154°, besitzt die Zusammensetzung $C_{14}H_{21}N$:

0.1385 g Sbst.: 0.4201 g CO_2, 0.1289 g H_2O. — 0.1435 g Sbst.: 9.1 ccm N (21°, 750 mm).

$C_{14}H_{21}N$. Ber. C 82.76, H 10.34, N 6.90.

Gef. » 82.72, » 10.41, » 7.26,

liefert unscharf schmelzende Salze und verbindet sich mit Jodmethyl beim Stehen in der Kälte nur zu etwa $^2/_3$. Der nicht an Jodmethyl gehende Teil — das [*o*-Dimethylamino-phenyl]-*cyclo*-hexan, $(CH_3)_2N.C_6H_4.C_6H_{11}$, wurde aus dem Filtrat vom Jodmethylat bei

[1]) Nach Dennstedt.

der sehr geringen Menge, in der er vorhanden war, nur in Form von zwei Salzen gefaßt.

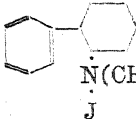
Das Platinsalz (das Chlorhydrat ist ölig) schmilzt bei 169—170°.

0.1397 g Sbst.: 0.2093 g CO_2, 0.0676 g H_2O, 0.0365 g Cl, 0.0335 g Pt.

$C_{28}H_{44}N_2Cl_6Pt$. Ber. C 41.18, H 5.39, Cl 26.07, Pt 23.92.
Gef. » 41.05, » 5.42, » 26.13, » 23.98.

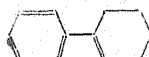
Das Pikrat zeigt den Schmp. 160°.

0.1062 g Sbst.: 12.4 ccm N (21°, 733 mm).

$C_{20}H_{24}N_4O_7$. Ber. N 12.96. Gef. N 13.40.

Das vorhin erwähnte Jodmethylat, das im Gegensatz zum quartären Methyljodid des Hexahydro-carbazols in Alkohol leicht löslich ist, leitet sich gleichfalls von einer tertiären Base, $C_{14}H_{21}N$, ab und schmilzt ohne Aufschäumen bei 119°.

0.1170 g Sbst.: 0.2222 g CO_2, 0.0760 g H_2O, 0.0433 g J.

$C_{15}H_{24}NJ$. Ber. C 52.17, H 6.96, J 36.79.
Gef. » 51.80, » 7.27, » 37.01.

Es besitzt die erwartete Formel eines *o*-Phenyl-dimethyl-amino-*cyclo*-hexan-Jodmethylats, [Strukturformel: Phenyl-cyclohexan mit $N(CH_3)_3$, J], da es nach der Entjodung mit Silberoxyd, bei der Destillation im wesentlichen unter Bildung von Tetrahydro-diphenyl und unter nur ganz geringer Bildung von *o*-Phenyl-dimethylamino-*cyclo*-hexan zerfällt. Diese letztere Base, die dem Destillat mit verdünnter Säure entzogen wurde, wurde dadurch charakterisiert, daß sie mit Jodmethyl das Ausgangsjodmethylat (Schmp. 119°, Mischprobe) zurücklieferte. Mit Pikrinsäure lieferte sie ein bei 164—165° schmelzendes Pikrat,

0.1006 g Sbst.: 11.7 ccm N (18°, 755 mm),

$C_{20}H_{24}N_4O_7$. Ber. N 12.96. Gef. N 13.55,

das von dem ähnlich (bei 160°) schmelzenden Pikrat des [*o*-Dimethyl-amino-phenyl]-*cyclo*-hexans verschieden ist, da sich ein Gemisch der beiden Salze bereits bei 144° verflüssigt.

Das saure unlösliche Produkt des Ammoniumhydroxyd-Zerfalls besitzt die Zusammensetzung des Tetrahydro-diphenyls, [Strukturformel] = Phenyl-1-*cyclo*-hexen-1.

0.1649 g Sbst.: 0.5501 g CO_2, 0.1350 g H_2O.

$C_{12}H_{14}$. Ber. C 91.14, H 8.86.
Gef. » 90.98, » 9.16,

zeigt aber einen etwas niedrigeren Siedepunkt — 132° unter 26 mm — als die in letzten Jahren von Friedemann[1]), Bauer[2]) und zuletzt von K. v. Auwers und Treppmann[3]) aus Phenyl-*cyclo*-hexanol mit Kaliumbisulfat dargestellten Präparate, von denen die ersteren 133° unter 20 mm, die letzteren 133° unter 17 mm angeben. Auch die von uns gefundenen Werte für Dichte und Lichtbrechung (d_4^{20} = 0.9931, n_D^{20} = 1.57179) zeigen kleine Abweichungen von den bis jetzt ermittelten, in der Arbeit von Auwers und Treppmann zusammengestellten Werten, wobei aber die Molekularrefraktion, die aus ihnen resultiert (52.30), das durchaus bei einem 1-Phenyl-*cyclo*-hexan-1 zu erwartende Inkrement gegenüber dem theoretischen Wert (51.35) zeigt. Wenn auch die Auwersschen Zahlen zu einem sehr nahe liegenden M_D-Wert führen, so glauben wir doch, daß unser Präparat einheitlicher war: weiß man doch, daß die Olefinbildung durch den Zerfall eines Ammoniumhydroxyds eindeutiger als durch Wasserabspaltung aus einem Alkohol zu verlaufen pflegt.

280. J. v. Braun: Ringsprengung des Hydro-hydrastinins und Hydro-kotarnins durch Bromcyan.

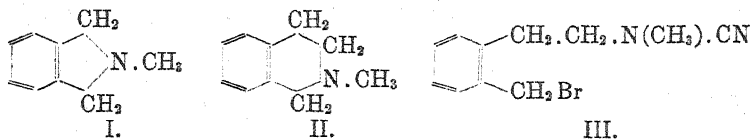
[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau und dem Chemischen Institut der Universität und Technischen Hochschule Warschau.]

(Eingegangen am 2. Oktober 1916.)

Aus dem Verhalten des *N*-Methyl-dihydroisoindols (I.), das in ringförmiger Bindung Benzylreste am Stickstoff trägt und demzufolge von Bromcyan nicht entmethyliert, sondern im Ring gespalten wird[4]), ließ sich mit sehr großer Wahrscheinlichkeit voraussagen, daß auch das *N*-Methyl-tetrahydroisochinolin (II.) unter diesen Bedingungen eine Ringöffnung erleiden würde. Ein schon vor längerer Zeit mit einer kleinen Menge dieser Base von mir angestellter Versuch ergab denn in der Tat, daß mit Bromcyan neben einer ätherunlöslichen Verbindung von quartärem Charakter ein Stoff gebildet wird, der flüssig ist, sich leicht in Äther löst, neutralen Charakter besitzt, viel

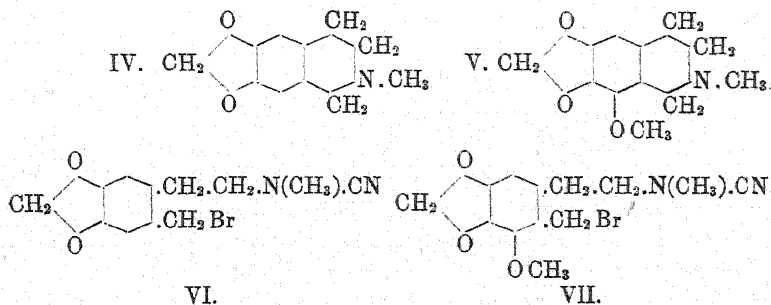
[1]) Dissertation, Heidelberg 1907. [2]) A. ch. [8] 1, 384 [1914].
[3]) B. 48, 1217 [1915].
[4]) J. v. Braun, B. 43, 1353 [1910].

Brom enthält und wohl im wesentlichen aus dem offenen gebromten Cyanamid (III.) bestehen dürfte.

I. $C_6H_4(CH_2)_2N.CH_3$ — II. $C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH_2.CH_2 \\ CH_2 \end{smallmatrix} N.CH_3$ — III. $C_6H_4 \begin{smallmatrix} CH_2.CH_2.N(CH_3).CN \\ CH_2Br \end{smallmatrix}$

Analytisch beweisen ließ sich aber der Gang dieser Reaktion nicht, weil das gebromte Reaktionsprodukt sich weder zur Krystallisation bringen noch destillieren ließ und überdies sich sehr leicht weiter zu verändern schien.

Mit Rücksicht auf die vielen Alkaloide, die einen am Stickstoff methylierten Tetrahydro-isochinolin-Ring enthalten und für welche diese Aufspaltungsart eine neue Abbaumethode bedeuten mußte, war es sehr wesentlich, diese Ringöffnung für methylierte Tetrahydro-isochinolin-Abkömmlinge einwandfrei festzulegen. Dies gelang in der Tat, als ich vom Tetrahydro-isochinolin-Ring selber zu dessen durch alkylierte Phenolgruppen substituierten Abkömmlingen überging. Läßt man Bromcyan auf Hydro-hydrastinin (IV.) und Hydro-kotarnin (V.) einwirken, so gelingt es — wenn auch nur unter richtig gewählten Bedingungen — als einzige ätherlösliche Produkte der Reaktion in reiner krystallisierter Form Verbindungen zu fassen, die um die Elemente des Bromcyans reicher sind, neutralen Charakter haben und wegen der labilen Bindung des Broms, wie sie für Benzylbromid und dessen Derivate, nicht aber für β-Phenyl-äthylbromid[1]) charakteristisch ist, zweifellos durch Sprengung der Bindung zwischen Stickstoff und dem zum Benzolkern benachbarten Kohlenstoff zustande kommen (VI und VII).

IV. $CH_2 \begin{smallmatrix} O \\ O \end{smallmatrix} C_6H_2 \begin{smallmatrix} CH_2.CH_2 \\ CH_2 \end{smallmatrix} N.CH_3$ — V. $CH_2 \begin{smallmatrix} O \\ O \end{smallmatrix} C_6H(OCH_3) \begin{smallmatrix} CH_2.CH_2 \\ CH_2 \end{smallmatrix} N.CH_3$

VI. $CH_2 \begin{smallmatrix} O \\ O \end{smallmatrix} C_6H_2 \begin{smallmatrix} .CH_2.CH_2.N(CH_3).CN \\ .CH_2Br \end{smallmatrix}$ — VII. $CH_2 \begin{smallmatrix} O \\ O \end{smallmatrix} C_6H(OCH_3) \begin{smallmatrix} .CH_2.CH_2.N(CH_3).CN \\ .CH_2Br \end{smallmatrix}$

Die Reaktion wird sich ohne Zweifel auf die zahlreichen, im Pflanzenreich vertretenen Isochinolinderivate übertragen lassen und

---

[1]) Vergl. z. B. J. v. Braun, B. 43, 1350 [1910].

ist schon deshalb von Interesse, weil sie an einer anderen Stelle den Stickstoffring öffnet, als der Hofmannsche Abbau, durch welchen bekanntlich bei hydrierten Isochinolinen der Styrolkomplex $.CH:CH_2$ gebildet wird.

Um das Bromcyan-Aufspaltungsprodukt des Hydro-hydrastinins zu fassen, bringt man die Komponenten unter Kühlung in der etwa 10-fachen Menge trocknen Äthers zusammen, läßt die Mischung, aus der sich sofort ein fester, gelb gefärbter Niederschlag absetzt, 24 Stunden stehen, erwärmt zum Sieden, filtriert und zieht den Rückstand (A) so lange mit warmem Äther aus, als dieser noch etwas aufnimmt. Nach dem Verdunsten der ätherischen Flüssigkeit hinterbleibt in einer 85% vom Gewicht des Hydro-hydrastinins betragenden Menge eine von 107—108° schmelzende, schwach gelb gefärbte Krystallmasse, die das fast reine Aufspaltungsprodukt (VI.) darstellt. Analysenrein erhält man sie durch Lösen in Chloroform und Fällen mit Petroläther, wobei sich 9/10 schneeweiß (Schmp. 109°) abscheiden; 1/10 bleibt im Filtrat und wird beim Eindunsten in etwas klebriger Form und schwach gelb gefärbt gewonnen.

0.1171 g Sbst.: 0.2096 g CO_2, 0.0500 g H_2O. — 0.0993 g Sbst.: 7.9 ccm N (21°, 760 mm). — 0.1235 g Sbst.: 0.0788 g AgBr.

$C_{12}H_{13}O_2N_2Br$. Ber. C 48.48, H 4.38, N 9.43, Br 26.94.
Gef. » 48.81, » 4.78, » 9.03, » 27.15.

Das ätherunlösliche Produkt A stellt nach dem Lösen in Chloroform und Fällen mit Äther ein feines gelbliches Pulver dar, bildet sich in einer 75% vom Gewicht des angewandten Hydro-hydrastinins betragenden Menge, schmilzt ganz unscharf, löst sich in Wasser und stellt der Analyse zufolge ein Gemisch von wenig bromwasserstoffsaurem Hydro-hydrastinin mit vorwiegend demjenigen quartären Produkt dar, das durch Vereinigung von IV und VI entsteht[1]). Durch Zusatz von Alkali zur wäßrigen Lösung, Ausziehen der trüben, etwas Öl abscheidenden Flüssigkeit mit Äther und Abdestillieren des Äthers kann man etwas Hydro-hydrastinin zurückgewinnen.

Das Aufspaltungsprodukt VI ist nur wenig beständig; beim Aufbewahren, namentlich im Licht, färbt es sich bald gelb und zeigt Zersetzungserscheinungen; hydroxylhaltige Flüssigkeiten (Wasser, Äthyl- und Methylalkohol) zersetzen es mit größter Leichtigkeit. Löst man es in Alkohol, von dem es in der Wärme leicht aufgenommen wird, und setzt nach einigen Minuten viel Wasser zu, so wird ein nicht erstarrendes Öl abgeschieden, während fast das gesamte Brom sich als Bromwasserstoff in Lösung befindet. Übergießt man es mit

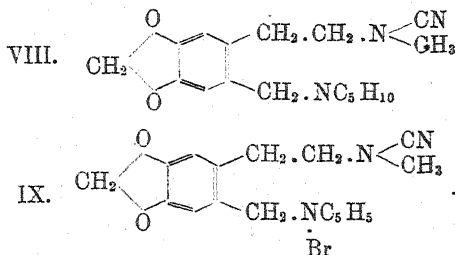
---

[1]) Vergl. weiter unten.

Wasser und erwärmt auf 90°, so schmilzt es bald zu einem gelben Öl, und man kann nach 15 Minuten wiederum das gesamte Brom in der immer mehr sauer werdenden Flüssigkeit als Bromwasserstoff wiederfinden. Bei dieser leichten Zersetzlichkeit, die um ein Vielfaches die Labilität des Broms im Benzylbromid übertrifft, lassen sich natürlich weitere Umsetzungen nur bei Abwesenheit von Wasser und Alkohol vornehmen. Zu solchen leicht und schnell verlaufenden Umsetzungen gehört vor allem die Einwirkung auf organische Basen.

Trägt man das Bromid in etwas überschüssiges Piperidin ein, erwärmt auf dem Wasserbade und setzt unter Kühlung verdünnte Säure zu, so erfolgt glatte Lösung. Alkali setzt dann ein bromfreies Öl in Freiheit, das nach der Vertreibung des überschüssigen Piperidins mit Hilfe von Wasserdampf, Aufnehmen in Äther und Verdunsten des Äthers allmählich krystallisiert. Nach dem Zerreiben mit etwas Alkohol und Äther schmilzt die Verbindung, der man die Formel VIII zuerteilen muß, bei 155°.

VIII. $CH_2 \langle O_2 \rangle C_6H_2$ mit $CH_2.CH_2.N<^{CN}_{CH_3}$ und $CH_2.NC_5H_{10}$,

IX. $CH_2 \langle O_2 \rangle C_6H_2$ mit $CH_2.CH_2.N<^{CN}_{CH_3}$ und $CH_2.NC_5H_5$ (Br).

0.1390 g Sbst.: 17.2 ccm N (20°, 752 mm).

$C_{17}H_{23}O_2N_3$. Ber. N 13.95. Gef. N 13.93.

Die analogen, mit Dimethylamin und Diäthylamin entstehenden Verbindungen sind ölig, liefern aber, wie ich oberflächlich festgestellt habe, gut krystallisierende Salze.

Mit tertiären Basen liefert VI, wie zu erwarten war, Verbindungen vom Charakter quartärer Bromide. So führt z. B. die Einwirkung von Pyridin bei Gegenwart von wenig Chloroform schon beim Stehen in der Kälte zu einem mit Äther fällbaren Produkt, das sich in Wasser, heißem Alkohol restlos löst, nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 209° schmilzt und die Zusammensetzung von IX besitzt.

0.1094 g Sbst.: 10.7 ccm N (21°, 762 mm).

$C_{17}H_{18}O_2N_3Br$. Ber. N 11.17. Gef. N 11.38.

Ähnlich findet die Vereinigung mit Hydro-hydrastinin selber statt, wobei das bei der Aufspaltung in unreiner Form sich bildende quartäre Bromid rein vom Schmp. 165° resultiert.

0.1092 g Sbst.: 8.4 ccm N (18°, 762 mm).

$C_{23}H_{26}O_4N_3Br$. Ber. N 8.61. Gef. N 8.87.

Noch leichter veränderlich als das Bromcyan-Aufspaltungsprodukt des Hydro-hydrastinins ist das analoge Hydro-kotarnin-Derivat VII.

Behandelt man Hydro-kotarnin mit Bromcyan wie oben, so erhält man, neben einem in Äther unlöslichen, gelben, etwas klebrigen Rückstand (A), eine völlig farblose, ätherische Lösung. Verdunstet man sie, so hinterbleibt in einer 45 % vom Gewicht des Hydrokotarnins betragenden Menge, eine farblose Krystallmasse, die aber am Rand eine gelbe Farbe und etwas klebrige Beschaffenheit annimmt. Isoliert man mechanisch den farblosen Teil, löst in Äther und läßt wieder verdunsten, so wiederholen sich dieselben Erscheinungen. Es findet also schon bei gewöhnlicher Temperatur verhältnismäßig schnell eine Umwandlung statt. Der farblose Körper, der aus der ätherischen Lösung fast quantitativ mit Petroläther gefällt werden kann, schmilzt bei 74° und erweist sich als das gesuchte Aufspaltungsprodukt:

0.0999 g Sbst.: 8.0 ccm N (21°, 740 mm). — 0.1104 g Sbst.: 0.0626 g AgBr.

$C_{13}H_{15}O_3N_2Br$. Ber. N 8.56, Br 24.62.
Gef. » 8.83, » 24.13.

Die Verbindung B enthält ein Gemisch von etwas bromwasserstoffsaurem Hydro-kotarnin, einem quartären, offenbar aus V und VII entstehenden Produkt, die beide in Wasser löslich sind, und einem gelben, wasserunlöslichen Stoff, der identisch mit dem Umwandlungsprodukt des gebromten Cyanamids zu sein scheint und sich offenbar daraus zum Teil schon während der Reaktion bildet. Ganz schnell erfolgt diese Umwandlung in der Wärme: Auf dem Wasserbade schmilzt das farblose Produkt der Ringöffnung zu einem gelben Öl, das ganz kurz hinterher zu einem spröden, in Äther unlöslichen, gelben, sich bei 160° unter Aufblähen verflüssigenden Glas erstarrt. Diese Umwandlung erfolgt ohne die geringste Gewichtsveränderung, kann also nur in einer Polymerisation bestehen, und in der Tat erleidet die Zusammensetzung der Verbindung, wie mir eine Stickstoffbestimmung zeigte, keine Veränderung dabei.

0.1267 g Sbst.: 9.9 ccm N (22°, 756 mm).

$C_{13}H_{15}O_3N_2Br$. Ber. N 8.56. Gef. N 8.76.

Die Einwirkung von Wasser und von Alkohol auf das Hydrokotarnin-Aufspaltungsprodukt führt, wie beim Hydro-hydrastinin, mit

Leichtigkeit zur Eliminierung des Broms, und mit einem ganz analogen Verhalten wird man natürlich bei komplizierter gebauten Alkaloiden der Tetrahydro-isochinolin-Reihe rechnen müssen: nur ist es nicht ausgeschlossen, daß man da zu festen, in reiner Form isolierbaren Umwandlungsprodukten gelangen wird.

---

281. J. v. Braun: Die relative Ringfestigkeit cyclischer Basen bei der Hofmannschen Aufspaltung.

[Aus dem Chem. Institut der Universität Breslau und dem Chem. Institut der Universität und Techn. Hochschule Warschau.]

(Eingegangen am 4. Oktober 1916.)

Der Aufspaltung mit Bromcyan setzen stickstoffhaltige Ringe einen verschiedenen Widerstand entgegen: Piperidin wird leichter als Tetrahydro-chinolin in ein offenes gebromtes Cyanamid übergeführt[1]), noch leichter findet die Aufspaltung des Ringes beim Pyrrolidin statt[2]), und am allerleichtesten erfolgt sie beim Dihydro-isoindol[3]) und Tetrahydro-isochinolin[4]), die beide einen cyclisch gebundenen Benzylrest enthalten. Welches von diesen letzteren zwei Ringsystemen dem Bromcyan gegenüber resistenter ist, wird vermutlich nicht festzustellen sein, da sie eben beide zu leicht auseinandergerissen werden. Ebenso ist bis jetzt noch nicht mit Sicherheit ermittelt worden, wie es sich mit der Festigkeit des Dihydro-indol-Ringes dem Bromcyan gegenüber verhält; aus vorläufigen Versuchen, die aber noch einer genauen Wiederholung bedürfen, glaube ich schließen zu können, daß er leichter als der Piperidin-, vielleicht sogar leichter noch als der Pyrrolidin-Ring gesprengt wird. Läßt man einstweilen dieses Ringsystem beiseite, so ergibt sich für die übrigen folgende Reihenfolge der zunehmenden Festigkeit dem Cyanbromid gegenüber:

Dihydro-isoindol Tetrahydro-isochinolin	Pyrrolidin	Piperidin	Tetrahydro-chinolin.

---

[1]) J. v. Braun, B. 42, 2219 [1909].

[2]) J. v. Braun, B. 44, 1252 [1911].

[3]) J. v. Braun, B. 43, 1354 [1910].

[4]) Vergl. die voranstehende Abhandlung in diesem Heft über das Hydrohydrastinin und Hydro-kotarnin.

Die Frage, welchen relativen Widerstand die verschiedenen stickstoffhaltigen Ringe der altbekannten und in zahllosen Fällen angewandten Hofmannschen Methode bieten, ist meines Wissens noch niemals diskutiert worden. Das einzige, was man sicher weiß, ist, daß Doppelringe mit an einen Benzolkern direkt gebundenem Stickstoffatom (hydrierte Chinolin- und Indolringe) in Form ihrer quartären Methylhydroxyde bei höherer Temperatur Methylalkohol abspalten, den Ring aber intakt lassen, während die übrigen in bekannter Weise in offene ungesättigte Basen übergehen, d. h. also, daß man zwischen den vier linksstehenden aufspaltbaren und den zwei rechtsstehenden nicht aufspaltbaren, widerstandsfähigen Systemen:

Pyrrolidin	Dihydro-indol
Piperidin	Tetrahydro-chinolin
Dihydro-isoindol	
Tetrahydro-isochinolin	

zu unterscheiden hat.

Nachdem die relative Festigkeit der Ringbasen dem Bromcyan gegenüber in ihren allgemeinen Zügen festgestellt worden war, bot es für mich das größte Interesse, auch für die Hofmannsche Ringöffnung festzustellen, mit welcher relativen Leichtigkeit sie bei den oben erwähnten Basen verläuft. Ich wählte zu diesem Zweck den, wie ich glaube, einzig in Betracht kommenden Weg, welcher darin besteht, daß man zwei Ringsysteme an einem und demselben 5-wertigen Stickstoffatom verschmelzen läßt, die fünfte Stickstoffvalenz an Hydroxyl bindet und nun feststellt, ob in der unsymmetrischen Verbindung von der allgemeinen Formel

$$X \subset\!\supset N \subset\!\supset X' \atop \cdot OH$$

der Ring X oder X' bei höherer Temperatur eine Öffnung erleidet.

Die Synthese derartiger Stickstoff-Spirane ist recht einfach, da wir lediglich auf eine Base X ⊂⊃ NH ein Dibromid (oder Dijodid), Br.X'.Br, einwirken zu lassen brauchen, wie ich dies z. B. vor kurzem[1]) im einfachsten Fall für das Pyrrolidinium-piperidinium-bromid, $(CH_2)_4 \subset\!\supset N \subset\!\supset (CH_2)_5$ (mit Br am N) gezeigt habe. So war es mir denn möglich, die sechs den vier linksstehenden Basen entsprechenden Kombinationen:

[1]) B. 49, 972 [1916].

1. $\begin{matrix}CH_2-CH_2\\ \dot{C}H_2-CH_2\end{matrix}\!>\!\underset{\underset{OH}{|}}{N}\!<\!\begin{matrix}CH_2-CH_2\\ CH_2-CH_2\end{matrix}\!>\!CH_2$ 2. $\begin{matrix}CH_2-CH_2\\ \dot{C}H_2-CH_2\end{matrix}\!>\!\underset{\underset{OH}{|}}{N}\!<\!\begin{matrix}CH_2-\\ CH_2-\end{matrix}C_6H_4$

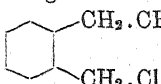
3. $\begin{matrix}CH_2-CH_2\\ \dot{C}H_2-CH_2\end{matrix}\!>\!\underset{\underset{OH}{|}}{N}\!<\!\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\ CH_2\end{matrix}\!>\!C_6H_4$ 4. $CH_2\!<\!\begin{matrix}CH_2-CH_2\\ CH_2-CH_2\end{matrix}\!>\!\underset{\underset{OH}{|}}{N}\!<\!\begin{matrix}CH_2-\\ CH_2-\end{matrix}C_6H_4$

5. $CH_2\!<\!\begin{matrix}CH_2-CH_2\\ CH_2-CH_2\end{matrix}\!>\!\underset{\underset{OH}{|}}{N}\!<\!\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\ CH_2\end{matrix}\!>\!C_6H_4$ 6. $C_6H_4\!<\!\begin{matrix}CH_2\\ CH_2\end{matrix}\!>\!\underset{\underset{OH}{|}}{N}\!<\!\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\ CH_2\end{matrix}\!>\!C_6H_4$

zu verwirklichen und daraufhin festzustellen:

1. daß in den Verbindungen 4 und 5 der Piperidin-Ring völlig, in 1 zum größten Teil intakt bleibt;
2. daß in den Verbindungen 2 und 3 der Pyrrolidin-Ring bei höherer Temperatur erhalten bleibt, und
3. daß in 6 der Tetrahydro-isochinolin-Ring aufgespalten, der Dihydro-isoindol-Ring unangegriffen bleibt.

Daraus folgt als eindeutiges Resultat, daß die Reihenfolge der Festigkeit der Ringbasen bei der Hofmannschen Aufspaltung die folgende, links mit dem Tetrahydro-isochinolin beginnende, rechts mit dem Dihydro-indol und Tetrahydro-chinolin (die keinen Vergleich zulassen) endende ist:

Tetrahydro-isochinolin	Dihydro-isoindol	Pyrrolidin	Piperidin	Dihydro-indol Tetrahydro-chinolin

und daß bis auf das Dihydro-indol, das in der Bromcyan-Reihe wahrscheinlich mehr nach links rücken wird, die weitgehendste Übereinstimmung zwischen den beiden Reihen herrscht. Das Resultat ist deshalb bemerkenswert, weil es sich um zwei chemisch total von einander verschiedene Reaktionen handelt, der Sache also eine tief in der Natur der Ringsysteme wurzelnde Ursache zugrunde liegen muß. Sie ist natürlich nicht mit dem landläufigen Begriff der Spannung zu »erklären« — dann dürfte sich ja der leichter aufspaltbare Pyrrolidin-Ring nicht leichter (wie das zweifellos feststeht) als der Piperidin-Ring bilden —, sondern wird durch das Gesamtspiel der Kräfte in einem geschlossenen Molekül bedingt sein, über welches wir uns ja eigentich noch gar kein Bild machen können. Vielleicht wird die Untersuchung der Ringsysteme mit seitlichen Abzweigungen, die allerdings

unendlich viel mehr Mühe erfordern wird, uns der Erkenntnis etwas näher bringen.

Die im Folgenden mitgeteilten Tatsachen machen, was hier noch hervorgehoben werden möge, eine Modifikation in der Definition der Hofmannschen Ringaufspaltung nötig: sie wird ganz allgemein dahin definiert, daß aus dem quartären Ammoniumhydroxyd eines cyclischen Amins unter Wasserabspaltung eine ungesättigte tertiäre offene Base resultiert. Eine solche Wasserabspaltung findet aber durchaus nicht allgemein statt; es war mir von vornherein klar, daß sie wohl ausbleiben würde, wenn z. B. im Körper 4 der Dihydro-iso-indol-Ring geöffnet werden würde, denn dann sind für das offene Produkt $[CH_2]_5 > N.CH_2.C_6H_4.CH_2.OH$ die Chancen eines sekundären Wasseraustritts sehr gering: das ist hier tatsächlich auch der Fall. Darüber hinaus konnte ich aber feststellen, daß z. B. auch im Produkt 1 die Auflösung des Pyrrolidin-Ringes durchaus nicht zum reinen ungesättigten Amin $C_5H_{10} > N.[CH_2]_2.CH:CH_2$ führt, sondern daß in überwiegender Menge die Oxybase $C_5H_{10} > N.[CH_2]_4.OH$ gebildet wird. Man wird zweifellos solchen Fällen noch manchmal begegnen und muß daraufhin die Hofmannsche Ringsprengung so definieren, daß sie in einem intramolekularen Zerfall einer cyclischen Ammoniumbase besteht, die zur Bildung eines offenen tertiären Oxyamins oder bei stattfindender sekundärer Wasserabspaltung zur Bildung eines ungesättigten tertiären Amins führen kann [1]).

Tetrahydroisochinolinium-piperidinium-hydroxyd (5).

Von den zwei theoretisch in Betracht kommenden Wegen, die zu einem Tetrahydro-isochinolin- und Piperidin-haltigen Spirankomplex führen — Einwirkung von 1.5-Dihalogenverbindungen auf Tetrahydro-isochinolin oder von Halogenverbindungen $C_6H_4 <^{CH_2.CH_2.Cl}_{CH_2.Cl}$ (I.) auf Piperidin — ist zurzeit nur der erste gangbar, da Dihalogenverbindungen vom Typus I noch nicht zugänglich sind [2]). Erwärmt

[1]) Daß offene quartäre Ammoniumhydroxyde beim Zerfall nicht immer (neben tertiären Basen) Olefine, sondern auch Alhohole liefern, und daß die Tendenz zur Bildung solcher Alkohole um so größer ist, je mehr der Alkylrest wächst, habe ich bereits vor mehreren Jahren gezeigt (A. 382, 1 [1911]).

[2]) Ich habe mich seinerzeit bemüht, Tetrahydro-isochinolin mit Chlor- oder Bromphosphor zu solchen Verbindungen abzubauen, konnte aber auch bei vielfacher Variation der Versuchsbedingungen das Ziel nicht erreichen: es findet selbst schon bei gelinder Einwirkung tiefgehende Zersetzung und schließlich Verharzung statt.

man die Suspension von 1 Mol. Tetrahydro-isochinolin in 1 Mol. wäßriger Natronlauge unter Zusatz von 1 Mol. α,ε-Dijod- oder -Dibrom-pentan, so findet in beiden Fällen eine ziemlich schnelle Umsetzung statt, die zur Bildung von dicköligen Verbindungen führt, von denen das jodhaltige schwer, das bromhaltige leicht in Wasser löslich ist. Man fällt mit konzentrierter Natronlauge, nimmt mit Chloroform auf, fällt mit Äther und erhält die Verbindungen beim nochmaligen Umkrystallisieren aus Alkohol-Äther fest in einer rund 90% der Theorie betragenden Ausbeute. Das dem Hydroxyd 5 entsprechende Jodid krystallisiert aus Alkohol in derben Krystallen vom Schmp. 147°.

0.1120 g Sbst.: 0.0463 g J (nach Dennstedt).

$C_{14}H_{20}NJ$. Ber. J 38.7. Gef. J 38.4.

Das Bromid schmilzt bei 188°. Das dem Chlorid entsprechende Platinsalz stellt einen gelben, auch in heißem Wasser schwer löslichen Niederschlag dar, der bei 246° schmilzt.

0.1436 g Sbst.: 0.2193 g CO_2, 0.0702 g H_2O. — 0.1573 g Sbst.: 0.0374 g Pt.

$C_{28}H_{40}N_2Cl_6Pt$. Ber. C 41.35, H 4.93, Pt 24.0.

Gef. » 41.65, » 5.28, » 23.8.

Die Destillation der Base 5 wird zweckmäßig im Vakuum ausgeführt: bei gewöhnlichem Druck erleidet das Zerfallsprodukt eine Zersetzung, die bei Anwendung des luftverdünnten Raumes auf ein Minimum zurückgedrängt wird. Nach der üblichen Aufarbeitung erhält man eine völlig einheitlich unter 16 mm bei 151—152° siedende Base, die stark ungesättigt ist und die erwartete Zusammensetzung $C_{14}H_{19}N$ besitzt.

0.1393 g Sbst.: 0.4240 g CO_2, 0.1262 g H_2O. — 0.1550 g Sbst.: 9.95 ccm N (25°, 754 mm).

$C_{14}H_{19}N$. Ber. C 83.6, H 9.46, N 6.96.

Gef. » 83.2, » 9.66, » 7.13.

Das Chlorhydrat des neuen Amins ist in Wasser und Alkohol spielend leicht löslich, aber nicht hygroskopisch. Schmp. 205°.

0.0939 g Sbst.: 0.0567 g AgCl.

$C_{14}H_{20}NCl$. Ber. Cl 14.95. Gef. Cl 15.08.

Das Platinsalz stellt eine feste, voluminöse Masse dar, die sich aus Wasser nicht gut umkrystallisieren läßt, das Goldsalz dagegen, das im ersten Augenblick als rotes Öl ausfällt, verwandelt sich schnell in einen Brei von schönen gelben Blättchen, die sich bei 106° grau färben und bei 108° schmelzen.

0.1312 g Sbst.: 0.0478 g Au.

$C_{14}H_{20}NCl_4Au$. Ber. Au 36.4. Gef. Au 36.2.

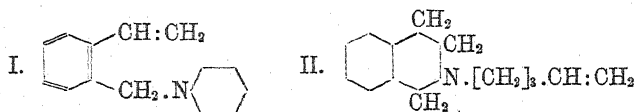
Das in Alkohol leicht lösliche Pikrat zeigt den Schmp. 150°, das Jodmethylat endlich, das sich sehr schnell bildet, ist ebenso wie das Chlor-

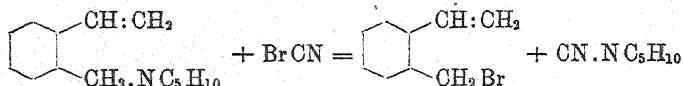
hydrat sehr leicht löslich in Alkohol, ebenso wenig hygroskopisch und schmilzt bei 161°.

0.1181 g Sbst.: 0.0818 g AgJ.

$C_{15}H_{22}NJ$. Ber. J 37.04. Gef. J 37.4.

Um zu entscheiden, ob der Base die Formel eines *N*-[*o*-Vinyl-benzyl]-piperidins (I.) oder die eines *N*-δ-Amylenyl-tetrahydroisochinolins (II.) zukommt — eine dritte Möglichkeit war nicht

I. $C_6H_4(CH:CH_2)(CH_2.NC_5H_{10})$ II. $C_6H_4 \langle CH_2.CH_2 / CH_2 \rangle N.[CH_2]_3.CH:CH_2$

denkbar —, versuchte ich festzustellen, ob in ihr noch der intakte Piperidinring enthalten ist, oder nicht. Das gelingt überraschend einfach mit Hilfe von Bromcyan. Beim Vermischen in ätherischer Lösung mit Bromcyan findet Erwärmung, Gelbfärbung und geringe Abscheidung eines festen Körpers statt, und wenn man nach mehrstündigem Stehen die klare ätherische Flüssigkeit fraktioniert, so verflüchtigt sie sich unter 23 mm bei 117—125° ohne jeden Rückstand als intensiv nach Benzylbromid riechendes, farbloses Öl, welches die im Sinne der Gleichung:

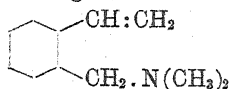
$$C_6H_4 \begin{matrix} CH:CH_2 \\ CH_2.NC_5H_{10} \end{matrix} + BrCN = C_6H_4 \begin{matrix} CH:CH_2 \\ CH_2Br \end{matrix} + CN.NC_5H_{10}$$

entstandenen zwei Komponenten in nahezu äquivalenter Menge enthält. Sie lassen sich zwar nicht durch Destillation trennen, wohl aber durch Einwirkung von Trimethylamin. Setzt man etwas überschüssiges alkoholisches Trimethylamin zu, so erfolgt Erwärmung und Abscheidung einer weißen Krystallmasse (A), die nach 12-stündigem Stehen durch Zusatz von Äther vervollständigt wird. Das alkoholisch-ätherische Filtrat hinterläßt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels reines *N*-Cyan-piperidin (Sdp. 105° unter 10 mm), das durch Verseifen zum Piperidin vollends identifiziert wurde. Das abgeschiedene Bromid, welches sich als in heißem Alkohol leicht, in kaltem schwer löslich erwies, schmolz bei 215°, besaß die für das Additionsprodukt von Trimethylamin an *o*-Vinyl-benzylbromid zu erwartende Zusammensetzung:

0.1475 g Sbst.: 0.3045 g CO_2, 0.0980 g H_2O, 0.0459 g Br.

$C_{12}H_{18}NBr$. Ber. C 56.27, H 7.03, Br 31.25.

Gef. » 56.30, » 7.35, » 31.10,

und wurde als solches durch das zugehörige Platinsalz identifiziert: dieses erwies sich identisch (Schmp. 235°, Mischprobe) mit dem Salz,

das aus Tetrahydroisochinolin durch erschöpfende aufspaltende Methylierung und Addition von Jodmethyl an das Aufspaltungsprodukt

C_6H_4 $<$ $CH:CH_2$ / $CH_2.N(CH_3)_2$ gewonnen werden kann[1]).

Tetrahydroisochinolinium-pyrrolidinium-hydroxyd (3).

Das Bromid dieser Base wird, wie die analoge Piperidiniumverbindung des vorigen Abschnitts, glatt aus Tetrahydro-isochinolin und α,δ-Dibrom-butan gewonnen. Es zeigt etwas weniger Neigung zum Krystallisieren und wird erst nach 5 maligem Lösen in Alkohol, Fällen mit Äther und mehrtägigem Stehen vollkommen fest. Es schmilzt bei 168°.

0.1787 g Sbst.: 0.1236 g AgBr.

$C_{13}H_{18}NBr$. Ber. Br 29.85. Gef. Br 29.44.

Der Zerfall des Ammoniumhydroxyds, der zweckmäßig auch im Vakuum bewerkstelligt wird, führt zu einer wasserhellen, unter 21 mm ganz einheitlich bei 147—148° siedenden, ungesättigten Base von der erwarteten Zusammensetzung $C_{13}H_{17}N$.

0.1212 g Sbst.: 0.3710 g CO_2, 0.0993 g H_2O.

$C_{13}H_{17}N$. Ber. C 83.36, H 9.15.

Gef. » 83.49, » 9.16.

Ihr Pikrat ist leicht in warmem, schwer in kaltem Alkohol löslich und schmilzt bei 110—111°, das Chlorhydrat ist ölig, das Platinsalz stellt nach dem Umkrystallisieren aus Wasser schöne bei 155° schmelzende Blättchen dar.

0.1510 g Sbst.: 0.0376 g Pt.

$C_{26}H_{36}N_2Cl_6Pt$. Ber. Pt 24.87. Gef. Pt 24.90.

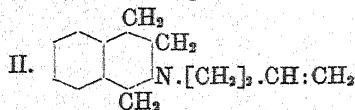
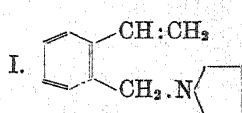
Das Jodmethylat endlich, das sich leicht unter Erwärmung bildet, krystallisiert aus Alkohol in derben farblosen Krystallen vom Schmp. 129°.

0.1618 g Sbst.: 0.1488 g AgJ.

$C_{14}H_{20}NJ$. Ber. J 38.60. Gef. J 38.30.

Daß die Base den intakten Pyrrolidinring enthält und demnach die Konstitution I und nicht II besitzt, ließ sich ganz wie im vorher-

I. C_6H_4 $<$ $CH:CH_2$ / $CH_2.N\langle C_4H_8 \rangle$

II. C_6H_4 $<$ $CH_2.CH_2$ / CH_2 $>$ $N.[CH_2]_3.CH:CH_2$

gehenden Abschnitt zeigen. Die Einwirkung von Bromcyan führt erstens zu einer ätherunlöslichen quartären Verbindung, die in etwas

[1]) Emde, A. 391, 88 [1912].

größerer Menge als beim Piperidinkörper entsteht, sehr hygroskopisch ist, bei 100° schmilzt und der Analyse zufolge durch Addition von *o*-Vinyl-benzylbromid C_9H_9Br an noch unverbrauchte Base $C_{13}H_{17}N$ entsteht:

0.1500 g Sbst.: 0.0738 g AgBr.

$C_{22}H_{26}NBr$. Ber. Br 20.83. Gef. Br 21.01,

und zweitens liefert sie ein ätherlösliches Gemenge von *o*-Vinyl-benzylbromid und *N*-Cyan-pyrrolidin, das unter 21 mm, nur einen kleinen Rückstand hinterlassend [1]), bei 115—125° siedet, und in welchem sich die Komponenten mit Hilfe von Trimethylamin wie im vorhergehenden Abschnitt scharf nachweisen ließen.

Tetrahydroisochinolinium-dihydroisoindolium-hydroxyd (6).

Das Bromid dieser Base wurde durch Zusatz von 1 Mol. *o*-Xylylenbromid in Chloroform zur Chloroformlösung von 2 Mol. Tetrahydro-isochinolin gewonnen, wobei Braunfärbung und Erwärmung eintritt. Nach Zusatz von Alkali wurde die Chloroformschicht abgelassen, mit Äther versetzt und die sich abscheidende feste Masse in Alkohol, von dem sie leicht aufgenommen wird, gelöst und mit Äther gefällt: feines, weißes, nicht hygroskopisches Krystallpulver, das sich bei 200° zu bräunen beginnt und bei 210° schmilzt.

0.1262 g Sbst.: 0.0752 g AgBr.

$C_{17}H_{18}NBr$. Ber. Br 25.32. Gef. Br 25.39.

Die in der üblichen Weise hergestellte Lösung der Ammoniumbase trübt sich schon beim Konzentrieren auf dem Wasserbade und scheidet allmählich ein Öl ab. Destilliert man, so geht erst Wasser über, dann folgt bei 220—230° (20 mm) ein basisches wasserhelles Destillat (etwa 60% der Theorie), schließlich aber beginnt die Temperatur zu steigen, und der Kolbeninhalt sich dunkel zu färben und zu zersetzen. Wiederholt man die Destillation mit dem reinen Destillat, so gehen auch nur knapp 4/5 unzersetzt über (und zwar im wesentlichen bei 217—218° unter 18 mm), der Rest bleibt in zersetzter Form zurück. Man kann daraus schließen, daß mindestens der größte Teil, wenn nicht alles, was bei der Spaltung entsteht, die um 220° im Vakuum siedende Verbindung darstellt, die zum Teil beim Sieden verharzt. Diese Verbindung erstarrt nach dem Abkühlen vollständig, schmilzt bei 41°, besitzt die Zusammensetzung $C_{17}H_{17}N$:

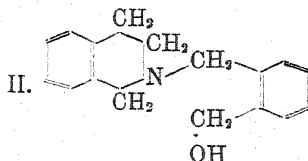
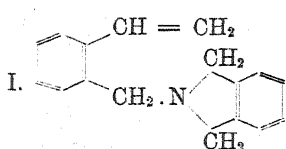
---

[1]) Dieser bromhaltige geringe Rückstand verdankt seine Entstehung aller Wahrscheinlichkeit nach dem Umstand, daß in geringem Umfang durch Bromcyan der Pyrrolidinring in I aufgespalten wird.

0.1419 g Sbst.: 0.4499 g CO_2, 0.0982 g H_2O.

$C_{17}H_{17}N$. Ber. C 86.76, H 7.30.
Gef. » 86.50, » 7.74,

und den Charakter einer ungesättigten Base. Aus der Zusammensetzung und diesem ungesättigten Charakter kann man schließen, daß man es mit der durch Aufspaltung des Tetrahydro-isochinolin-Ringes zustande kommenden Verbindung I und nicht etwa mit dem Produkt der Ringöffnung des Dihydro-isoindol-Ringes II, das sekundär innerhalb des Moleküls Wasser abgespalten hätte, zu tun hat.

I. $C_6H_4(CH = CH_2)(CH_2.N<(CH_2)_2>C_6H_4)$ II. $C_6H_4(CH_2)(CH_2)(CH_2)_2 > N — CH_2 — C_6H_4 — CH_2.OH$

Das Chlorhydrat des *N*-[*o*-Vinyl-benzyl]-dihydroisoindols ist in Alkohol leicht löslich und schmilzt bei 177°, das Pikrat krystallisiert aus Alkohol in schönen bei 121° schmelzenden Nadeln, das Jodmethylat löst sich ziemlich schwer in Wasser und schmilzt bei 175°.

0.1337 g Sbst.: 0.0836 g AgJ.

$C_{18}H_{20}NJ$. Ber. J 33.38. Gef. J 33.79.

Dihydroisoindolium-piperidinium-hydroxyd (4).

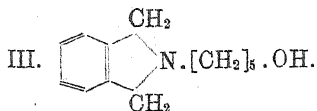
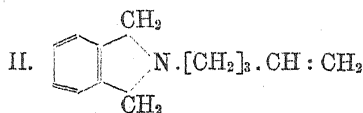
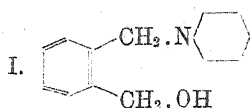
Das Verhalten dieser Base ist vor mehreren Jahren von Scholtz und Wolfrum[1]) untersucht worden, nachdem früher schon Scholtz aus *o*-Xylylenbromid und Piperidin das ihr entsprechende Bromid dargestellt hatte[2]). Scholtz und Wolfrum geben (S. 2315) an, daß bei der Destillation des Ammoniumhydroxyds »unter Wasserabspaltung und ziemlich weitgehender Zersetzung zwischen 270° und 290° eine Base übergeht, die nach der Reinigung unter 12 mm bei 140—150° destilliert« und einen für *N*-δ-Amylenyl-dihydroisoindol (II.) stimmenden *N*-Gehalt zeigt; ferner behaupten sie einige Seiten vorher (S. 2307), daß »da die bei der Destillation entstehende Base sehr hoch siedet, sie auch, wenn die Operation unter vermindertem Druck vorgenommen wird, zum größten Teil Zersetzung erleidet«. Daß ein verhältnismäßig so einfach gebautes Produkt wie das Amylenyl-dihydroisoindol selbst im Vakuum nicht ohne Zersetzung sieden soll, hielt ich von vornherein für ausgeschlossen, und es schien mir daher höchstwahrscheinlich, daß die von Scholtz und Wolfrum beobachtete Zersetzung von dem Hauptprodukt der intramolekularen Spaltung, dem

---

[1]) B. 43, 2304 [1910]. [2]) B. 31, 414 [1898].

primär gebildeten Aminoalkohol I. herrühren müsse. Das ist wohl in der Tat der Fall.

I. $C_6H_4 <^{CH_2.N<(C_5H_{10})}_{CH_2.OH}$ II. $C_6H_4 <^{CH_2}_{CH_2}> N.[CH_2]_3.CH:CH_2$

III. $C_6H_4 <^{CH_2}_{CH_2}> N.[CH_2]_5.OH.$

Wird reines, bei 238° schmelzendes *N-o*-Xylylen-piperidiniumbromid in das Hydroxyd verwandelt und dessen stark konzentrierte Lösung im Vakuum destilliert, so verflüchtigt sich erst mit wenig Öl vermengtes Wasser, dann destilliert von etwa 190—210° die Hauptmenge ziemlich farblos über, der Rest (etwa 25 %) geht unter dauernder Steigerung der Temperatur und Gelb- bis Braunfärbung, noch einen kleinen zersetzten Rückstand hinterlassend, bis gegen 300° über. Das mit Äther aufgenommene, mit Kaliumcarbonat getrocknete und vom Äther befreite Destillat erstarrt sehr bald zu einer öldurchtränkten Krystallmasse, die nach scharfem Absaugen nur einen geringen Rückstand hinterlassend, bei 181—182° (17 mm) wasserhell destilliert, nach dem Erstarren bei 71° schmilzt und fast 40% der Theorie ausmacht. Das Öl dagegen, das einen durchdringenden Geruch besitzt, beginnt unter 18 mm bei 162° zu destillieren; dann steigt die Temperatur allmählich immer höher (bis über 250°), ohne daß sich eine bestimmte Fraktion isolieren läßt. Die ersten Anteile des öligen Destillats reagieren ungesättigt und enthalten möglicherweise in geringer Menge die Base von Scholtz und Wolfrum; die höher siedenden dürften natürlich noch eine gewisse Menge des bei 71° schmelzenden Stoffes enthalten, daneben aber zweifellos seine bei der Entstehung sich bildenden Zersetzungsprodukte: denn daß Amylenyl-dihydroisoindol sich im Augenblick der Bildung oder nach der Entstehung zersetzen soll, halte ich für ganz ausgeschlossen.

Was nun den bei 71° schmelzenden Körper betrifft, so besitzt er die Zusammensetzung $C_{13}H_{19}ON$ und enthält ein tertiäres Stickstoffatom und eine Hydroxylgruppe.

0.1315 g Sbst.: 0.3675 g CO_2, 0.1119 g H_2O.

$C_{13}H_{19}ON$. Ber. C 76.1, H 9.27.

Gef. » 75.8, » 9.46.

Das Chlorhydrat löst sich schwer in kaltem Alkohol und schmilzt bei 169—170°.

0.1293 g Sbst.: 0.0771 g AgCl.

$C_{13}H_{20}ONCl$. Ber. Cl 14.69. Gef. Cl 14.75.

Es liefert ein aus Wasser schön krystallisierendes Plantinsalz vom Schmp. 197°:

0.1516 g Sbst.: 0.0362 g Pt.

$C_{26}H_{40}O_2N_2Cl_6Pt$. Ber. Pt 23.78. Gef. Pt 23.88,

und ein erst öliges, bald in gelben Blättchen erstarrendes Goldsalz vom Schmp 103°.

Das Pikrat ist schwer löslich in Alkohol und schmilzt bei 140°.

Das Jodmethylat bildet sich erst nach einigem Erwärmen auf dem Wasserbade, ist zunächst ölig und krystallisiert erst nach mehrmaligem Umlösen aus Alkohol-Äther. Schmp. 135°.

0.1667 g Sbst.: 0.1129 g AgJ.

$C_{14}H_{22}ONJ$. Ber. J 36.6. Gef. J 36.6.

Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid wird die Base in eine leicht in Alkohol, schwer in Äther lösliche Acetylverbindung verwandelt, die nach dem Reinigen mit Alkohol-Äther bei 242° schmilzt.

0.1672 g Sbst.: 8.4 ccm N (26°, 749 mm).

$C_{15}H_{21}O_2N$. Ber. N 5.67. Gef. N 5.62.

Beim Schütteln mit Alkali und Benzoylchlorid wird der Benzoylrest aufgenommen, aber das entstehende Produkt ist ölig. Es wurde zur Analyse in das zugehörige Pikrat verwandelt, das in Alkohol schwer löslich, sehr hellgelb gefärbt ist und bei 120° schmilzt.

0.1223 g Sbst.: 11.2 ccm N (22°, 744 mm).

$C_{26}H_{26}O_9N_4$. Ber. N 10.4. Gef. N 10.3.

Auch das *p*-Anisoylderivat konnte nicht fest erhalten werden und wurde daher in Form des zugehörigen, bei 188° schmelzenden Platinsalzes analysiert.

0.1153 g Sbst.: 0.0205 g Pt.

$C_{42}H_{52}O_6N_2Cl_6Pt$. Ber. Pt 17.92. Gef. Pt 17.78.

Was die Konstitution der Base betrifft, so kommen für sie von vornherein 2 Formeln, I und III, je nachdem welcher der beiden Ringe eine Sprengung erleidet, in Betracht. III ist an sich um so weniger wahrscheinlich, als noch niemals bisher eine ohne Bildung der ungesättigten Amylenkette erfolgende Öffnung des Piperidinringes (im Gegensatz zum Pyrrolidin, vergl. den letzten Abschnitt) sich hat beobachten lassen. Sie wird vollends unwahrscheinlich durch das folgende Verhalten der Base: Erhitzt man sie mehrere Stunden mit rauchender Salzsäure auf dem Wasserbade und dampft ein, so erhält man unter Ersatz des Hydroxyls durch Chlor das Chlorhydrat der entsprechenden gechlorten Base, die man unter guter Kühlung mit Alkali freimachen und in Äther aufnehmen kann. Verdunstet man

den Äther in der Kälte, so hinterbleibt die Chlorbase als ein Öl, das auf dem Wasserbade in kürzester Zeit, mit einer für sechsgliedrige Piperidinringe unbekannten, für fünfgliedrige dagegen zu erwartenden Energie in das in Alkohol leicht lösliche, hygroskopische, bei 252° schmelzende *o*-Xylylen-piperidiniumchlorid übergeht.

0.1284 g Sbst.: 0.0822 g AgCl.

$C_{13}H_{18}NCl$. Ber. Cl 15.88. Gef. Cl 15.83.

Seine Natur wurde durch Überführung in das bereits bekannte [1] Platinsalz vom Schmp. 232° bewiesen.

Dihydroisoindolinium-pyrrolidinium-hydroxyd (2).

Ganz ähnlich wie mit Piperidin läßt sich *o*-Xylylenbromid mit Pyrrolidin umsetzen. Das resultierende Bromid der in der Überschrift genannten Base krystallisiert jedoch viel schwieriger, ist in Alkohol viel leichter löslich und zieht an der Luft sehr schnell Feuchtigkeit an. Der Schmelzpunkt liegt bei 165—166°.

0.1673 g Sbst.: 0.1231 g AgBr.

$C_{12}H_{16}NBr$. Ber. Br 31.25. Gef. Br 31.33.

Die Erscheinungen bei der Destillation der Ammoniumbase sind genau dieselben, wie beim Piperidinderivat, nur mit dem Unterschied, daß die Absonderung eines festen Produkts nicht erzielt werden konnte. Daß im wesentlichen eine Öffnung des Dihydroisoindol-Ringes stattgefunden hat, kann man ziemlich sicher daraus schließen, daß andernfalls neben dem *N*-[δ-Oxy-butyl]-dihydroisoindol, $C_6H_4 <^{CH_2}_{CH_2}> N.[CH_2]_4.OH$, greifbare Mengen des *N*-γ-Butylenyl-dihydroisoindols, das unter 10—15 mm unzersetzt bei ca. 130—140° sieden müßte, zu erwarten wären: in Wirklichkeit ist der unterhalb von 160° übergehende Anteil so gering, daß mir eine irgendwie erhebliche Sprengung des Pyrrolidinringes ausgeschlossen erscheint.

Pyrrolidinium-piperidinium-hydroxyd (1).

Wird das kürzlich beschriebene [2], auf zwei Wegen zugängliche Bromid oder Jodid der Base mit Silberoxyd behandelt und destilliert, so bekommt man ein basisches Destillat, das nach Aufnehmen in Äther, Trocknen und sehr vorsichtigem Abdestillieren des Äthers in einer 90 % der Theorie betragenden Menge zurückbleibt und in weiten Grenzen (von 190° bis gegen 250°) siedet. Durch sorgfältige Destillation läßt es sich in zwei Teile zerlegen: einen (A) vom Sdp.

---

[1] Scholtz, l. c. [2] J. v. Braun, B. 49, 972 [1916].

176—180° bei gewöhnlichem Druck und einen (B) etwas größeren vom Sdp. 133—134° bei 20 mm.

B stellt eine dickliche, fast geruchlose Flüssigkeit dar, ist sauerstoffhaltig, hat die Zusammensetzung $C_9H_{19}ON$:

0.1277 g Sbst.: 0.3175 g CO_2, 0.1431 g H_2O. — 0.1446 g Sbst.: 11.4 ccm N (24°, 757 mm).

$C_9H_{19}ON$. Ber. C 68.8, H 12.1, N 8.9.
Gef. » 68.7, » 12.44, » 8.91,

und erweist sich in allen seinen Derivaten als einheitlich, als identisch mit dem kürzlich[1]) von mir dargestellten *N*-[δ-Oxy-butyl]-piperidin, $C_5H_{10}>N.[CH_2]_4.OH$ (Chlorhydrat: Schmp. 160—161°, Pikrat: Schmp. 109°, Jodmethylat: Schmp. 107°), und als verschieden vom isomeren *N*-[ε-Oxy-amyl]-pyrrolidin, $C_4H_8>N.[CH_2]_5.OH$.

Fraktion A, welche im Gegensatz zu B eine intensiv basisch riechende, leicht bewegliche Flüssigkeit darstellt, besitzt die Zusammensetzung $C_9H_{17}N$:

0.1105 g Sbst.: 0.3148 g CO_2, 0.1287 g H_2O. — 0.1089 g Sbst.: 9.8 ccm N (19°, 752 mm).

$C_9H_{17}N$. Ber. C 77.7, H 12.23, N 10.1.
Gef. » 77.5, » 12.6, » 10.27,

ist aber, wie schon der Siedepunkt zeigt und wie aus den ganz unscharfen Schmelzpunkten aller Derivate hervorgeht, nicht einheitlich. Da es am nächsten lag, in dieser basischen Fraktion, die ungesättigt reagiert, ein Gemisch von *N*-γ-Butylenyl-piperidin, $C_5H_{10}>N.C_4H_7$, und *N*-δ-Amylenyl-pyrrolidin, $C_4H_8>N.C_5H_9$, anzunehmen, wurde versucht, die doppelte Bindung zu reduzieren, um dann, wenn möglich, die beiden gesättigten Basen identifizieren zu können.

Die Absättigung mit Wasserstoff nach der Paalschen Methode gelingt sehr leicht in methylalkoholischer Lösung: es werden genau 2 Atome Wasserstoff aufgenommen, und es resultiert eine bei 177—179° siedende Flüssigkeit von der zu erwartenden Zusammensetzung $C_9H_{19}N$:

0.1078 g Sbst.: 0.2492 g CO_2, 0.1284 g H_2O.

$C_9H_{19}N$. Ber. C 76.6, H 13.47.
Gef. » 76.25, » 13.23,

und mit selbstverändlich noch unscharf schmelzenden Derivaten. Den einen der zwei wahrscheinlichen Bestandteile, das *N*-*n*-Butyl-piperidin, $C_5H_{10}>N.C_4H_9$ (Sdp. 176°), habe ich bereits vor mehreren Jahren beschrieben[2]). Der zweite, das *N*-*n*-Amyl-pyrrolidin, $C_4H_8>N.C_5H_{11}$, mußte noch zum Vergleich hergestellt werden. Es

---

[1]) l. c. [2]) B. 40, 3930 [1907].

wird nach der mehrfach von mir angewandten Methode erhalten, wenn man 1 Mol. α,δ-Dibrom-butan mit 3 Mol. *n*-Amylamin mehrere Stunden in alkoholischer Lösung erwärmt, salzsauer macht, eindampft, Alkali zusetzt, mit Benzoylchlorid durchschüttelt, das Gemenge von *N*-Amyl-pyrrolidin und Benzoyl-amylamin ausäthert und die tertiäre Base dem Äther mit verdünnter Säure entzieht. Sie siedet völlig konstant bei 179°:

0.1456 g Sbst.: 0.4080 g CO_2, 0.1780 g H_2O.

$C_9H_{19}N$. Ber. C 76.59, H 13.48.

Gef. » 76.42, » 13.59,

liefert ein aus Alkohol in rotgelben Nadeln vom Schmp. 118—119° krystallisierendes Pikrat und ein hygroskopisches, in Alkohol leicht lösliches, bei 169—170° schmelzendes Jodmethylat.

0.1352 g Sbst.: 0.1118 g AgJ.

$C_{10}H_{22}NJ$. Ber. J 44.87. Gef. J 44.69.

Es war nunmehr klar, daß der bei der Piperidinium-pyrrolidinium-hydroxyd-Destillation erhaltene Teil A nach seiner Absättigung mit Wasserstoff nichts anderes als ein Gemenge etwa gleicher Teile *N*-Butyl-piperidin und *N*-Amyl-pyrrolidin sein konnte, und in der Tat gelang es mir durch sehr sorgfältige Fraktionierung, das letztere aus dem am höchsten (um 179°) siedenden Teil zu isolieren und durch das Pikrat und Jodmethylat mit der synthetischen Base zu identifizieren.

---

282. J. v. Braun, O. Kruber und E. Danziger: Untersuchungen in der Inden-Reihe. III.: β-Amino-β-methyl-hydrinden aus *o*-Xylylencyanid.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau und dem Chemischen Institut der Universität und Technischen Hochschule Warschau.]

(Eingegangen am 4. Oktober 1916.)

Im Jahre 1892 stellte Zanetti[1]) fest, daß *ortho*-Xylylencyanid bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol nicht nur das zu erwartende Diamin, $C_6H_4(CH_2.CH_2.NH_2)_2$, sondern daneben noch eine zweite Base liefert, deren Reindarstellung (über das Oxalat hinweg) zwar nicht völlig gelang, für die sich aber ziemlich sicher die Formel $C_{10}H_{13}N$ ableiten ließ. Nachdem Zanetti in den seither verflossenen 24 Jahren zu dem Thema nicht mehr zurückgekehrt ist, wandten wir uns der Untersuchung der Reduktionsprodukte des *o*-

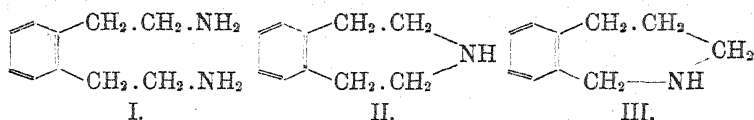
---

[1]) G. 22, II 512 [1892].

Xylylencyanids zu, und zwar im Anschluß an die Arbeiten des einen von uns über mehr als sechsgliedrige Ringimine: bei der Leichtigkeit der Bildung und der Beständigkeit des Homo-tetrahydrochinolins[1]) hielten wir es von vornherein für höchstwahrscheinlich, daß die Base $C_{10}H_{13}N$ nichts anderes wie das Ammoniak-Abspaltungsprodukt des Diamins, $C_{10}H_{16}N_2$ (I.) darstellt, daß sie ähnlich wie das Piperidin aus Pentamethylen-diamin zustande kommt und somit als das eine (II) der beiden theoretisch denkbaren Homo-tetrahydroisochinoline (II. und III.) aufgefaßt werden muß.

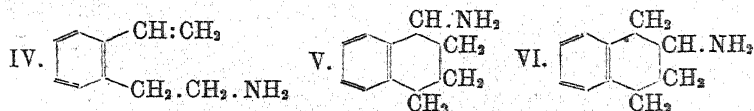
$C_6H_4<^{CH_2.CH_2.NH_2}_{CH_2.CH_2.NH_2}$ I.

$C_6H_4<^{CH_2.CH_2}_{CH_2.CH_2}>NH$ II.

$C_6H_4<^{CH_2.CH_2}_{CH_2—NH}>CH_2$ III.

Die Trennung und völlige Reindarstellung der Reduktionsprodukte des *o*-Xylylencyanids ließ sich leichter, als wir gedacht hatten, durchführen, denn sie gelingt ohne besondere Verluste durch einfaches Fraktionieren des Basengemenges. Viel umständlicher dagegen erwies sich die Aufklärung der Natur der Base $C_{10}H_{13}N$ und des recht komplizierten Mechanismus, der zu ihrer Bildung führt. Wider Erwarten zeigte sich nämlich vor allem, daß die Base nicht sekundärer, sondern primärer Natur ist; in Bezug auf das mit dem Benzolkern verbundene Kohlenstoffgerüst konnten wir sukzessive zeigen: 1. daß es keine Doppelbindung enthält (IV), 2. daß es wie das *o*-Xylylencyanid selber mit zwei Kohlenstoffatomen in *ortho*-Stellung an den Benzolkern gebunden ist, da durch Oxydation des Amins Phthalsäure erhalten werden konnte, und 3. daß der aminohaltige Ring, $C_6H_4<C_4H_7.NH_2$, kein hydrierter Naphthalinring sein kann, denn die Base erwies sich chemisch und physiologisch[2]) als völlig verschieden vom α- und β-Tetrahydro-naphthylamin (V. und VI.).

IV. $C_6H_4<^{CH:CH_2}_{CH_2.CH_2.NH_2}$

V. $C_6H_4<^{CH.NH_2.CH_2}_{CH_2.CH_2}$ (Ring: CH.NH₂, CH₂, CH₂, CH₂)

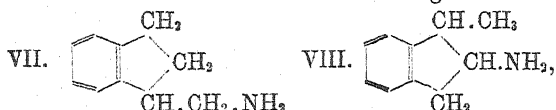
VI. $C_6H_4<^{CH_2.CH.NH_2}_{CH_2.CH_2}$

Somit blieb — da von der Annahme 3- und 4-gliedriger Ringsysteme abgesehen werden konnte — nur 4. der Schluß übrig, daß man es mit einem methylierten und amidierten Hydrinden-Ring zu tun hat, und es handelte sich darum, den Ort dieser Substituenten im Hydrinden-Ring zu fixieren. Die größte Wahrscheinlichkeit besaß

---

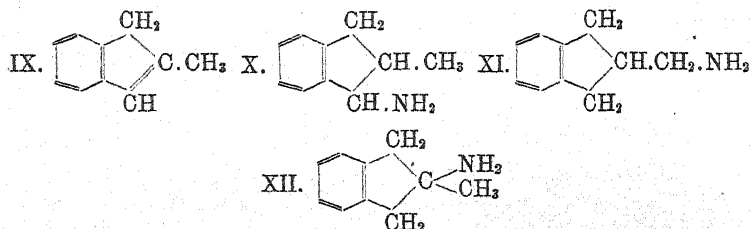
[1]) J. v. Braun und B. Bartsch, B. 45, 3376 [1912].

[2]) Vergl. weiter unten.

von vornherein eine der beiden Formulierungen VII und VIII:

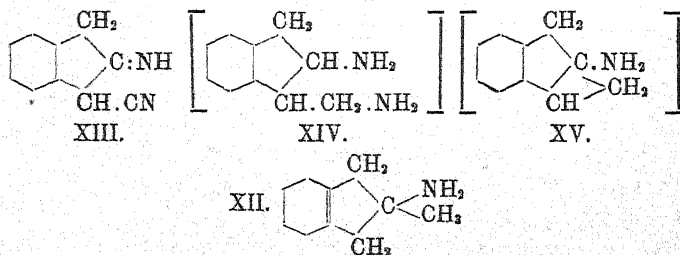
VII. C_6H_4 < CH_2, CH_2, $CH.CH_2.NH_2$ VIII. C_6H_4 < $CH.CH_3$, $CH.NH_2$, CH_2

da VII unschwer aus I durch Abspaltung von Ammoniak, VIII unschwer aus IV durch Ringschluß unter Wasserstoff-Wanderung hervorgehen kann. Keine von beiden Annahmen erwies sich jedoch als richtig: denn sowohl durch Umwandlung des Amins in die quartäre Ammoniumbase, $C_6H_4 < C_4H_7.N(CH_3)_3.OH$, und deren Spaltung, als auch durch Ersatz der Aminogruppe durch Chlor und Herausnahme von Chlorwasserstoff aus dem Chlorid, $C_6H_4 < C_4H_7Cl$, erhielten wir einen Kohlenwasserstoff, der alle Kennzeichen eines Methyl-indens besaß, vom α-Methyl-inden, wie es die Formeln VII und VIII verlangen, jedoch verschieden war und somit nur das noch unbekannte β-Methyl-inden (IX.) sein konnte.

IX. C_6H_4 < CH_2, $C.CH_3$, CH X. C_6H_4 < CH_2, $CH.CH_3$, $CH.NH_2$ XI. C_6H_4 < CH_2, $CH.CH_2.NH_2$, CH_2

XII. C_6H_4 < CH_2, $C<^{NH_2}_{CH_3}$, CH_2

Für das Amin selbst folgte schließlich daraus eine der drei Formeln X bis XII, von denen aber nur XII mit Rücksicht auf das Verhalten des dem Amin entsprechenden Chlorids, $C_6H_4 < C_4H_7Cl$, mit zweifellos tertiär gebundenem Chlor und vor allem mit Rücksicht auf den Weg, der vom *o*-Xylylencyanid aus zur Base führt, in Betracht gezogen werden kann.

In Bezug auf diesen Weg fanden wir nämlich Folgendes. Vor 8 Jahren zeigten bekanntlich Moore und Thorpe[1]), daß *o* Xylylencyanid durch Alkali leicht in das cyclische Imino-nitril (XIII.)

XIII. C_6H_4 < CH_2, $C:NH$, $CH.CN$ [XIV. C_6H_4 < CH_2, $CH.NH_2$, $CH.CH_2.NH_2$]   [XV. C_6H_4 < CH_2, $C.NH_2$, CH > CH_2]

XII. C_6H_4 < CH_2, $C<^{NH_2}_{CH_3}$, CH_2

[1]) P. Ch. S. 93, 165 [1908].

übergeführt wird: bei den mit diesem Iminonitril von uns angestellten Versuchen zeigte sich nun, daß es als einziges Reduktionsprodukt unsere Base $C_6H_4 < C_4H_7.NH_2$ liefert, so daß offenbar die Einwirkung von Natrium und Alkohol auf *o*-Xylylencyanid teils in einer direkten Reduktion (unter Bildung des Diamins), teils in einer Umlagerung und erst nachfolgenden Reduktion (unter Bildung des Monoamins) beruht. Die Entstehung von X und XI aus XIII ist nun ganz undenkbar, die Bildung von XII dagegen nicht allzu schwer zu deuten, wenn man die Zwischenphasen XIV und XV annimmt: immerhin gehört die ganze Reduktion, die in wenigen Minuten glatt verläuft und dabei ihren Weg über eine Reihe von Zwischenkörpern nimmt, zu einer der merkwürdigsten Reduktionen im Gebiete der organischen Chemie und dürfte wohl bis jetzt ohne Analogie dastehen.

Das β-Amino-β-methyl-hydrinden, welches einen neuen, sehr leichten Zugang zur Inden-Reihe schafft, und welches wir noch für mancherlei Synthesen im Inden-Gebiet zu verwerten gedenken, zeichnet sich durch sehr bemerkenswerte physiologische Eigenschaften aus. Nach Feststellungen von Frl. Gertrud Bry im Pharmakologischen Institut der Breslauer Universität[1]) bewirkt es eine Blutdrucksteigerung, die größer als die des β-Phenyl-äthylamins und des *p*-Oxyphenyl-äthylamins (Tyramins) ist und hat sich — speziell bei subcutaner Darreichung — als ein ungemein kräftiges, zentral angreifendes Erregungsmittel für Atmung und Motilität erwiesen. Die Kombination der β-Stellung der Aminogruppe zum Benzolkern mit dem hydrierten Inden-Komplex und vielleicht auch noch die tertiäre Lage der Aminogruppe scheinen hier besonders günstige Bedingungen für die physiologische Wirksamkeit zu schaffen; welcher von den drei Faktoren der ausschlaggebendste ist, das hoffen wir durch weitere synthetische Versuche zu entscheiden.

Experimentelles.

Die Reduktion des nach der Vorschrift von Moore und Thorpe leicht darstellbaren *o*-Xylylencyanids kann mit Natrium (3-fache Menge) und trocknem Alkohol (40-fache Menge) auch in größeren Mengen (bis zu 100 g) bequem in einer Portion ausgeführt werden. Die sich braun färbende Flüssigkeit wird nach dem Erkalten mit Salzsäure schwach sauer gemacht, der Alkohol mit Wasserdampf abgeblasen, die zurückbleibende Flüssigkeit durch Filtration von einer geringen harzigen Masse befreit, stark alkalisch gemacht und die ba-

[1]) G. Bry, Dissertat., Breslau 1914 und Z. f. exp. Path. u. Ther., 16 [1914].

sischen Produkte der Reaktion, deren Gesamtmenge rd. 65 % der Theorie beträgt, ausgeäthert. Beim zweimaligen Fraktionieren gelingt es, das Gemisch der Amine in 3 Fraktionen zu zerlegen: in das unter 18 mm bei 118—119° siedende, ganz reine β-Amino-β-methyl-hydrinden (36 % des Xylylencyanids), das reine, bei 165—170° siedende β,β'-Diamino-o-diäthylbenzol (18—20 % des Cyanids) und eine von 120—160° siedende, relativ geringe Zwischenfraktion (8—9 %), die am besten gemeinsam mit dem Produkt einer zweiten Reduktion verarbeitet wird.

β,β-Diamino-o-diäthylbenzol, $C_6H_4(CH_2.CH_2.NH_2)_2$.

Das Diamin stellt eine farblose, fast geruchlose, in Wasser sehr wenig lösliche Flüssigkeit dar.

0.1588 g Sbst.: 0.4264 g CO_2, 0.1372 g H_2O. — 0.1620 g Sbst.: 24.4 ccm N.

$C_{10}H_{16}N_2$. Ber. C 73.17, H 9.76, N 17.07.
Gef. » 73.23, » 9.67, » 16.84.

Das Chlorhydrat fällt in Äther fest aus, ist aber ungemein hygroskopisch. Es liefert ein auch in heißem Wasser kaum lösliches rotgelbes Platinsalz, das von 250° ab sich schwärzt und bei 300° noch nicht geschmolzen ist.

0.1223 g Sbst.: 0.0416 g Pt.

$C_{20}H_{34}N_4Cl_6Pt$. Ber. Pt 33.96. Gef. Pt 34.04.

Das Pikrat ist in warmem Alkohol leicht löslich; beim Erkalten — auch bei langsamem — scheidet es sich zunächst als Öl ab, das erst beim Reiben zu einer gelben Krystallmasse erstarrt. Schmp. 219—220°.

Die Acetylverbindung fällt, wenn man die mit Essigsäureanhydrid gekochte Base in Wasser gießt und Alkali zusetzt, fest aus, ist ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther, sehr schwer in Ligroin und schmilzt nach dem Reinigen bei 190°.

0.1091 g Sbst.: 10.8 ccm N (17°, 758 mm).

$C_{14}H_{20}O_2N_2$. Ber. N 11.29. Gef. N 11.47.

Die Benzoylverbindung endlich ist ziemlich schwer löslich in Alkohol; man erhält sie — namentlich auf Zusatz von wenig Wasser — in feinen, farblosen Nadeln, die bei 201° schmelzen.

0.1026 g Sbst.: 7.06 ccm N (20°, 748 mm).

$C_{24}H_{24}O_2N_2$. Ber. N 7.53. Gef. N 7.87.

Sehr merkwürdig scheinen sich gegenseitig im Diamino-diäthylbenzol die beiden Aminogruppen zu beeinflussen: die Base verhält sich bei verschiedenen Reaktionen nicht etwa wie die aliphatischen Diamine mit etwas weiter von einander entfernten Aminogruppen (Tetra-, Penta-, Hexamethylendiamin), sondern sie erinnert in gewisser Hinsicht, namentlich im Verhalten der Benzoylverbindung gegen Chlorphosphor und in ihrem Verhalten gegen salpetrige Säure an das

Äthylendiamin — eine Tatsache, die zweifellos in der räumlichen Anordnung der Atome im Molekül ihre Ursache hat:

1. Schmilzt man die Benzoylverbindung mit 2 Mol. PCl_5 zusammen und versucht zu destillieren, so findet selbst im Vakuum und bei 100° eine Zersetzung statt: die Substanz wird dunkel und verharzt schließlich ganz so, wie das Dibenzoyl-äthylendiamin[1]); es konnte auch nicht ein Tropfen des eigentlich zu erwartenden β,β'-Dichlor-*o*-diäthylbenzols, $C_6H_4(CH_2.CH_2.Cl)_2$, erhalten werden, dessen Siedepunkt im Vakuum verhältnismäßig niedrig (bei ca. 160°) liegen dürfte.

2. Methyliert man die Base erschöpfend, so erhält man bei der üblichen Aufarbeitung eine Verbindung, die nicht ganz scharf bei 175—185° schmilzt und sich nicht als das diquartäre Produkt $C_6H_4[CH_2.CH_2.N(CH_3)_3.J]_2$, sondern als das fast reine tertiär-quartäre $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2.CH_2.N(CH_3)_3.J \\ CH_2.CH_2.N(CH_3)_2\end{matrix}$ erweist; auch eine zweimalige Wiederholung der Operation zwingt das zweite Stickstoffatom nicht zur Jodmethyl-Aufnahme.

0.1262 g Sbst.: 8.0 ccm N (18°, 753 mm). — 0.1080 g Sbst.: 0.0722 g AgJ.

$C_{16}H_{30}N_2J_2$. Ber. J 50.40, N 5.56.
$C_{15}H_{27}N_2J$. » » 35.08, » 7.74.
Gef. » 36.15, » 7.22.

3. Läßt man salpetrige Säure in der üblichen Weise auf die Base einwirken, so erhält man nicht ein Glykol, $C_6H_4(C_2H_5O)_2$, sondern ein in weiten Grenzen siedendes Öl, das noch ziemlich stickstoffhaltig ist.

Es ist bemerkenswert, daß man zu dem β,β'-Dioxy-diäthylbenzol, $C_6H_4(CH_2.CH_2.OH)_2$, auch auf dem zweiten theoretisch denkbaren Weg, durch Reduktion des *o*-Phenylen-diessigsäure-diäthylesters, $C_6H_4(CH_2.CO_2C_2H_5)_2$, nicht kommen kann. Die *o*-Phenylen-diessigsäure selbst, die bekanntlich aus dem *o*-Xylylencyanid durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure auf dem Wasserbade sich nur in schlechter Ausbeute bildet[2]), und die man durch Verseifen mit Alkali überhaupt nicht gewinnen kann, da hierbei Braunfärbung und Verharzung erfolgt, bildet sich quantitativ und analysenrein, wenn man das Nitril 5 Stunden im Rohr mit der 5-fachen Menge konzentrierter Salzsäure auf 110° erwärmt, zur Trockne eindampft, mit Äther auskocht und den Äther verdunstet. Ihr in der

[1]) J. v. Braun, B. 38, 2340 [1905].
[2]) Baeyer und Pape, B. 17, 447 [1884].

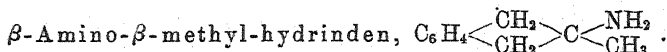
üblichen Weise dargestellter Diäthylester stellt ein unter 15 mm konstant bei 188° siedendes, farbloses Öl dar, das nur ganz schwachen Geruch besitzt.

0.1119 g Sbst.: 0.2762 g CO_2, 0.0750 g H_2O.

$C_{14}H_{18}O_4$. Ber. C 67.20, H 7.20.
Gef. » 67.32, » 7.50.

Bei der Behandlung mit Natrium in absolut-alkoholischer Lösung findet intensive Rotfärbung statt, und wenn man nach Beendigung der Reduktion den Äthylalkohol abdestilliert und etwas Wasser zusetzt, bekommt man das Reaktionsprodukt in Form einer dunklen, zähen Masse, die das gesuchte Glykol — wenn überhaupt — nur in ganz geringer Menge enthalten dürfte.

Mit der gegenseitigen Beeinflussung der Aminogruppen scheint auch zusammenzuhängen, daß die Base nicht, wie man erwarten sollte, physiologisch an das β-Phenyl-äthylamin erinnert, oder es sogar in seiner blutdrucksteigernden Wirkung übertrifft, sondern sich als recht indifferent erweist. Voraussichtlich werden sich in dieser Hinsicht die Isomeren der *para*- und namentlich *meta*-Reihe abweichend verhalten[1]).

β-Amino-β-methyl-hydrinden, $C_6H_4 < \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CH_2 \end{smallmatrix} > C < \begin{smallmatrix} NH_2 \\ CH_3 \end{smallmatrix}$.

Wie das β,β'-Diamino-*o*-diäthylbenzol stellt auch das Amino-äthylhydrinden eine wasserhelle Flüssigkeit dar, die von Wasser nur wenig gelöst wird und an der Luft sich nur wenig durch Kohlendioxyd-Anziehung ändert. Sein Geruch ist ausgesprochen basisch, aber nicht sehr intensiv.

0.1682 g Sbst.: 0.5012 g CO_2, 0.1306 g H_2O. — 0.1214 g Sbst.: 10 ccm N (21°, 750 mm).

$C_{10}H_{13}N$. Ber. C 81.63, H 9.84, N 9 52.
Gef. » 81.27, » 8.69, » 9.70.

Seine Derivate zeichnen sich alle durch große Krystallisationsfreudigkeit aus.

Das Chlorhydrat ist in heißem Alkohol leicht, in kaltem schwer löslich und schmilzt bei 241°, das gut krystallisierende Bromhydrat zeigt den Schmp. 290—293°. Das Platinsalz fällt in Wasser in gelben Flocken aus, die sich in heißem Wasser etwas lösen; es schwärzt und zersetzt sich von 220° ab. Das Pikrat scheidet sich aus heißem Alkohol, von dem es auch nicht allzu reichlich gelöst wird, in schönen, glänzenden Nadeln vom Schmp. 244° ab.

---

[1]) Die Untersuchung der Reduktion des *m*- und *p*-Xylylencyanids, von denen die erstere außerordentlich merkwürdig verläuft, ist vor kurzem auf meine Veranlassung von Frl. Karpf begonnen worden. v. B.

0.1118 g Sbst.: 15.1 ccm N (19°, 752 mm).

$C_{16}H_{16}N_4O_7$. Ber. N 14.79. Gef. N 15.28.

Beim Benzoylieren der Base nach Schotten-Baumann bekommt man sofort die feste Benzoylverbindung, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 160° schmilzt:

0.1402 g Sbst.: 7.4 ccm N (22°, 750 mm).

$C_{17}H_{17}ON$. Ber. N 5.58. Gef. N 5.87,

beim Acetylieren mit Essigsäureanhydrid, Eingießen in Wasser und Zusatz von konzentriertem Alkali die Acetylverbindung, die, mit Äther gereinigt, bei 127° schmilzt:

0.1625 g Sbst.: 10.9 ccm N (20°, 738 mm).

$C_{12}H_{15}ON$. Ber. N 7.33. Gef. N 7.58,

und sich in Wasser sehr leicht mit neutraler Reaktion löst; durch das Alkali wird sie lediglich ausgesalzen.

Von den Sulfoharnstoffen ist der mit Phenylsenföl entstehende *N*-[β-Methyl-β-hydrindyl-*N'*-phenyl-thioharnstoff (Schmp. 180°) sehr schwer löslich in Alkohol:

0.1127 g Sbst.: 10.15 ccm N (19°, 750 mm).

$C_{17}H_{18}N_2S$. Ber. N 9.93. Gef. N 10.16;

etwas leichter löslich ist der beim Erwärmen mit Schwefelkohlenstoff sich leicht bildende und besonders schön krystallisierende *N*,*N'*-Di-[β-methyl-β-hydrindyl]-thioharnstoff.

Daß die Base, die in allen diesen Derivaten sich als verschieden vom α- und β-Tetrahydro-naphthylamin erweist, eine primäre NH_2-Gruppe enthält, folgt aus ihrem Verhalten gegen Benzolsulfochlorid, Aldehyde, salpetrige Säure und Jodmethyl.

Mit Benzolsulfochlorid tritt sie zu einer Benzolsulfoverbindung zusammen, die von Alkali, wenn auch nur von überschüssigem, gelöst und aus der Lösung durch Säuren unverändert abgeschieden wird. Sie schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bei 104°.

0.1812 g Sbst.: 8.2 ccm N (21°, 746 mm).

$C_{16}H_{17}O_2NS$. Ber. N 4.88. Gef. N 5.03.

Ungemein leicht kondensiert sich das Amin mit aromatischen Aldehyden. Von den so entstehenden Benzalverbindungen krystallisiert besonders schön die mit Salicylaldehyd entstehende, die gelb gefärbt ist und bei 92° schmilzt.

Setzt man die Base in der üblichen Weise mit salpetriger Säure um, so scheidet sich keine Nitrosoverbindung ab, sondern es erfolgt Stickstoff-Entwicklung, und ein stickstofffreies Öl wird abgesondert. Die Reaktion scheint — wie so oft bei der Behandlung mit salpetriger Säure — kompliziert zu verlaufen, denn das Reaktions-

produkt ist nicht einheitlich, destilliert im Vakuum z. T. unzersetzt (unter 13 mm Druck bei 120—130°), z. T. erleidet es dabei Zersetzung.

Das β-Oxy-β-methyl-hydrinden, $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CH_2}>C<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{OH}$, das weiter unten beschrieben wird, konnten wir daraus leider nicht rein isolieren.

Behandelt man das β-Amino-β-methyl-hydrinden in der üblichen Weise mit Alkali (2 Mol.) und Jodmethyl (3 Mol.), so bekommt man ein quartäres, in heißem Wasser leicht, in kaltem schwer lösliches Jodid, das zwar im wesentlichen die Verbindung $C_{10}H_{11}.N(CH_3)_3.J$ darstellt, aber im Schmelzpunkt (223—226°) und auch in der Zusammensetzung kleine Schwankungen aufweist und in der Regel etwas (0.5—0.8 %) Jod mehr enthält, als es dem trimethylierten quartären Jodid entspricht. Zum ganz reinen Jodid, $C_{10}H_{11}.N(CH_3)_3.J$, das wir für die im übernächsten Abschnitt beschriebenen Versuche brauchten, kommt man sicher, wenn man erst die Monomethylbase rein darstellt und diese dann weiter methyliert.

Das in Alkohol gelöste β-Benzolsulfoamino-β-methyl-hydrinden scheidet auf Zusatz von Natriumäthylat quantitativ das feste Natriumsalz ab; setzt man 1 Mol. Jodmethyl zu und erwärmt auf dem Wasserbade, so erfolgt bald Lösung. Wasser scheidet ein leicht in Äther gehendes Öl ab, das nach dem Abdestillieren des Äthers bald erstarrt, nach dem Abpressen auf Ton bei 93—95° schmilzt und sich als das fast reine [β-Methyl-β-hydrindyl]-methyl-benzolsulfamid, $C_{10}H_{11}.N(CH_3).SO_2.C_6H_5$, erweist. Beim Verseifen mit konzentrierter Salzsäure bei 150° liefert es ganz reines [β-Methyl-β-hydrindyl]-methyl-amin, $C_{10}H_{11}.NH.CH_3$, als farblose, unter 15 mm bei 113—118° siedende Flüssigkeit.

0.1601 g Sbst.: 0.4810 g CO_2, 0.1325 g H_2O.

$C_{11}H_{15}N$. Ber. C 81.94, H 9.38.

Gef. » 81.93, » 9.26.

Es liefert ein bei 212° schmelzendes, gut krystallisierendes Chlorhydrat:

0.1173 g Sbst.: 0.0211 g Cl.

$C_{11}H_{16}NCl$. Ber. Cl 17.95. Gef. Cl 17.99,

ein in heißem Wasser sehr schwer lösliches Platinsalz vom Schmp. 197°:

0.1592 g Sbst: 0.0426 g Pt.

$C_{22}H_{34}N_2Cl_6Pt$. Ber. Pt 26.64. Gef. Pt 26.76.

ein bei 196—198° schmelzendes, dunkelgelbes Pikrat und eine schlecht krystallisierende Benzoylverbindung vom Schmp. 95—97°.

Behandelt man das am Stickstoff monomethylierte β-Amino-β-methyl-hydrinden in wäßriger Suspension mit 1 Mol. NaOH und 2 Mol. Jodmethyl, so findet Erwärmung statt, und sehr bald beginnt die Ab-

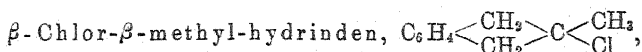
scheidung einer farblosen Krystallmasse, die nach einmaligem Umkryallisieren aus Wasser sich als das nunmehr reine, scharf bei 227° schmelzende Trimethyl-[β-methyl-β-hydrindyl]-ammoniumjodid erweist.

0.1092 g Sbst.: 0.3439 g J.

$C_{13}H_{20}NJ$. Ber. J 40.03. Gef. J 40.20.

Daß das Amino-methyl-hydrinden keine Doppelbindung enthält, ergibt sich 1. aus der völligen Indifferenz der Base selbst und ihrer Acetylverbindung bei der Behandlung mit Palladium und Wasserstoff, 2. aus der Unfähigkeit der Base, eiskalte, schwefelsaure Permanganatlösung zu entfärben, und 3. aus der Unfähigkeit der Benzoylverbindung, Brom aus Chloroformlösung aufzunehmen. Oxydiert man die Base in alkalischer Lösung mit überschüssigem Permanganat (2½ Tle.), so läßt sich im Filtrat von Mangandioxyd leicht Phthalsäure nachweisen.

Gegen Halogenwasserstoffsäuren ist der Ring der Base recht beständig; selbst bei stundenlanger Einwirkung rauchender Salzsäure bei 100—110° findet nicht die geringste Veränderung statt, so daß die Verbindung quantitativ zurückgewonnen werden kann. Das ist wichtig, weil es die Darstellung von

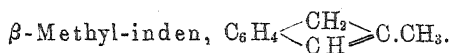
$$\beta\text{-Chlor-}\beta\text{-methyl-hydrinden, } C_6H_4{<}^{CH_2}_{CH_2}{>}C{<}^{CH_3}_{Cl},$$

ermöglicht, das verhältnismäßig leicht gefaßt werden kann. Schmilzt man Benzoylamino-methyl-hydrinden mit 1 Mol. Phosphorpentachlorid zusammen und destilliert die Schmelze bei gewöhnlichem Druck, so verflüchtigt sich, nachdem das Phosphoroxychlorid übergegangen ist, bei 180—210° ein fast nur aus Benzonitril und Chlormethyl-hydrinden bestehendes Gemenge, während der Rückstand sehr gering ist[1]). Man treibt mit Wasserdampf über, äthert aus, trocknet und entfernt das Benzonitril am besten nicht durch Erhitzen mit Salzsäure (ein kleiner Teil des neuen Chlorids wird dabei zersetzt), sondern durch Stehenlassen mit Alkohol und Salzsäure[2]). Beim Fraktionieren erhält man schließlich das β-Chlor-β-methyl-hydrinden in einer Ausbeute von 60% als farbloses, unter 15 mm bei 112—114° siedendes Öl von angenehmem, nicht sehr intensivem Geruch:

0.1122 g Sbst.: 0.2972 g CO_2, 0.0632 g H_2O. — 0.1185 g Sbst.: 0.1014 g AgCl.

$C_{10}H_{11}Cl$. Ber. C 72.07, H 6.61, Cl 21.32.
Gef. » 72.19, » 6.30, » 21.17.

[1]) Beim Destillieren im Vakuum gehen bedeutende Mengen des primär gebildeten Imidchlorids ungespalten über.

[2]) Vergl. J. v. Braun und W. Sobecki, B. 44, 1464 [1911].

β-Methyl-inden, $C_6H_4<{CH_2 \atop CH}\gg C.CH_3$.

Sowohl vom Chlorid, als auch — und zwar besser — vom vorhin beschriebenen quartären Jodid aus kann man zu dem noch unbekannten β-Methyl-inden kommen.

Beim Destillieren des dem Jodid entsprechenden Hydroxyds wird Trimethylamin als einziges basisches Produkt abgespalten. Der Kohlenwasserstoff, der in einer Menge von 80 % gefaßt werden kann (aus 25 g Jodid etwas über 8 g), siedet nach dem Übertreiben mit Wasserdampf und gutem Trocknem unter 20 mm bei 62—65°, unter 741 mm bei 184—185°, also nicht unbedeutend tiefer als das α-Methyl-inden (195—197° unter 710 mm)[1]).

0.1305 g Sbst.: 0.4420 g CO_2, 0.0904 g H_2O.

$C_{10}H_{10}$. Ber. C 92.25, H 7.75.

Gef. » 92.37, » 7.75.

Für seine Dichte fanden wir $d_4^{14} = 0.9897$, für die Lichtbrechung $n_D^{14} = 1.57574$, woraus sich die Molekularrefraktion zu 43.44 ergibt, während sie nach der Formel $C_{10}H_{10}|\overline{4}$ zu 42.11 berechnet wird. Das Inkrement ist wie beim Inden selbst, durch die Lage der Doppelbindung bedingt, von der man bei der bekannten[2]) Tendenz zur Bildung des ungesättigten Inden-Ringes von vornherein annehmen konnte, daß sie nicht etwa semicyclisch liegt. Das β-Methyl-inden besitzt Inden-ähnlichen Geruch; mit konzentrierter Schwefelsäure gibt ein Tropfen, im Gegensatz zum α-Methyl-inden, eine orangerote, harzige Abscheidung ohne gleichzeitige Fluorescenz. Mit aromatischen Aldehyden kondensiert es sich leicht: wie beim α-Methyl-inden[3]) erfolgt besonders gut die Kondensation mit Anisaldehyd; das mit methylalkoholischem Kalium versetzte Gemisch färbt sich sofort gelb und scheidet über Nacht schöne, bei 118° schmelzende Krystalle ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol sich bei 120° verflüssigen. Eine Mischprobe mit der bei 113—114° schmelzenden Anisalverbindung des α-Methyl-indens zeigt den unscharfen Schmp. 92—95°.

Oxydiert man das β-Methyl-inden, das Permanganat schon in der Kälte lebhaft entfärbt, mit überschüssigem Permanganat, so wird, wie aus dem Amino-methyl-hydrinden selbst, Phthalsäure gebildet.

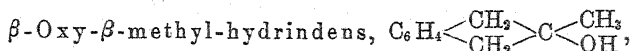
Bedeutend weniger bequem als die Spaltung des Methylhydrindyltrimethyl-ammoniumhydroxyds führt die Chlorwasserstoff-Entziehung aus dem β-Chlor-β-methyl-hydrinden zum β-Methyl-

---

[1]) Thiele und Bühner, A. 347, 249 [1906].
[2]) Thiele und Rüdiger, A. 347, 275 [1906].
[3]) Thiele und Bühner, l. c.

inden. Nach einstündigem Erwärmen mit Dimethylanilin oder Chinolin und Zusatz verdünnter Säure erhält man ein nur zum Teil mit Wasserdampf flüchtiges Öl, während ein großer Teil in Form einer harzigen Masse zurückbleibt. Das Destillat konnte durch den Siedepunkt und den Schmelzpunkt der Anisalverbindung als β-Methyl-inden identifiziert werden.

Noch weniger günstig gestaltet sich die Überführung des

$$\beta\text{-Oxy-}\beta\text{-methyl-hydrindens, } C_6H_4{<}^{CH_2}_{CH_2}{>}C{<}^{CH_3}_{OH},$$

in das β-Methyl-inden. Man kann diesen tertiären Alkohol leicht synthetisch aus β-Hydrindon, $C_6H_4{<}^{CH_2}_{CH_2}{>}CO$, Magnesium und Jodmethyl gewinnen. Er siedet unter 11 mm bei 132—135°, erstarrt sehr leicht und zeigt dann genau denselben Schmelzpunkt wie das β-Hydrindon, nämlich 52°; ein Gemisch der beiden Verbindungen verflüssigt sich indessen schon bei 40°.

0.1153 g Sbst.: 0.3415 g CO_2, 0.0865 g H_2O.

$C_{10}H_{12}O$. Ber. C 81.03, H 8.17.

Gef. » 80.78, » 8.39.

Nicht isolierbar ist der Alkohol, der beim Benzoylieren in schlechter Ausbeute eine bei 145° schmelzende Benzoylverbindung liefert:

0.1550 g Sbst.: 0.4581 g CO_2, 0.0950 g H_2O.

$C_{17}H_{16}O_2$. Ber. C 80.92, H 6.40.

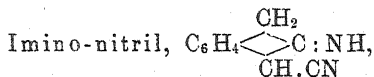
Gef. » 80.60, » 6.80,

wie schon erwähnt aus β-Amino-β-methyl-hydrinden mit salpetriger Säure, und auch seine Gewinnung aus β-Chlor-β-methyl-hydrinden gelingt nicht in nachweisbarem Umfang: bei 4-stündigem Erwärmen zum gelinden Sieden des Chlorids mit Kaliumacetat und Eisessig erhält man eine chlorfreie, flüssige Verbindung, die bei nachfolgender Verseifung mit 10-prozentigem wäßrig-alkoholischem Kali zum Teil in eine mit Wasserdampf flüchtige ungesättigte Verbindung von Methyl-inden-Geruch übergeht, zum Teil sich in ein dickes, mit Wasserdampf nicht flüchtiges Öl verwandelt, welches den tertiären Alkohol, wenn überhaupt, nur in sehr verunreinigter Form enthalten dürfte.

Kocht man den Alkohol mit Essigsäureanhydrid oder erhitzt mit Kaliumbisulfat auf 150°, so bekommt man in beiden Fällen ein mit Wasserdampf flüchtiges Produkt von Kohlenwasserstoff-Geruch, dessen Menge aber sehr gering ist, und das mit Anisaldehyd nur spurenweise die Anisalverbindung vom Schmp. 120° liefert.

Wie die Umwandlung des Chlors im β-Chlor-β-methyl-hydrinden in die Hydroxylgruppe auf Schwierigkeiten stößt, so finden auch beim Versuch, das Hydroxyl des β-Oxy-β-methyl-hydrindens durch Chlor

oder Brom zu ersetzen, Erscheinungen statt, die sehr merkwürdig sind und wohl ebenso ohne jede Analogie dastehen wie unser Ausgangsversuch — die Reduktion des *o*-Xylylencyanids. Wird der Alkohol (der beim Erwärmen mit konzentrierten Halogenwasserstoffsäuren verharzt) unter guter Kühlung mit Phosphortribromid versetzt und nach 24-stündigem Stehen auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der Bromwasserstoff-Entwicklung schwach erwärmt, so erhält man auf Zusatz von Wasser ein in Äther gehendes Öl, das mit Hilfe von Soda in einen soda-unlöslichen, geringen, bromhaltigen Neutralteil und einen größeren soda-löslichen Teil zerlegt wird. Der Neutralteil (Sdp. 120—130° unter 11 mm) besteht wohl zum größten Teil aus dem tertiären Bromid, enthält aber noch zu wenig Brom; der soda-lösliche Teil wird durch Mineralsäuren als voluminöse, brom- und phosphorfreie Masse gefällt, die den Charakter einer starken Säure besitzt, deren nähere Erforschung weiteren Versuchen vorbehalten bleiben muß.

Das Imino-nitril, $C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2 \\ CH.CN \end{matrix} > C:NH$,

welches man aus *o*-Xylylencyanid nach der Vorschrift von Moore und Thorpe (l. c.) mit Leichtigkeit erhält, liefert, wenn es ganz nach der Vorschrift für *o*-Xylylencyanid reduziert wird, als basisches Produkt ausschließlich β-Amino-β-methyl-hydrinden (Sdp. 114—116°), das durch Analyse und eine Reihe von Derivaten identifiziert werden konnte. Die Ausbeute ist etwas geringer (33%), doch hat dieser Weg für die Darstellung des Amins gegenüber dem eingangs angegebenen den Vorteil, daß man mit Sicherheit eine Beimengung des β,β'-Diamino-*o*-diäthylbenzols, wie sie bei nicht ganz sorgfältigem Fraktionieren vorkommen kann, vermeidet. Über die Etappen dieses Weges ist zurzeit noch nicht viel zu sagen: sicher ist, daß zunächst eine Reduktion des Iminokomplexes $>C:NH$ zu $>CH.NH_2$ und nicht etwa eine Hydrolyse zu $>C:O$ erfolgt; denn versucht man das — gleichfalls von Moore und Thorpe dargestellte — Cyan-keton, $C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2 \\ CH.CN \end{matrix} > CO$, in alkoholischer Lösung mit Natrium zu reduzieren, so wird lediglich die feste Natriumverbindung des Ketons abgeschieden, die ihrer Unlöslichkeit wegen dem Angriff des Wasserstoffs trotzt, so daß man nach dem Ansäuern das Ausgangsketon völlig unverändert zurückgewinnt.

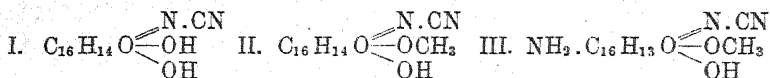
---

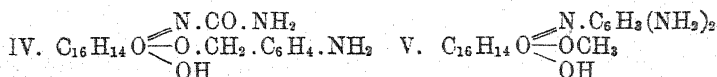
283. J. v. Braun und K. Kindler. Untersuchungen über Morphium-Alkaloide. (IV.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau und dem Chemischen Institut der Universität und Technischen Hochschule Warschau.]

(Eingegangen am 4. Oktober 1916.)

Die im Folgenden beschriebenen Versuche, welche das in der I. Mitteilung[1]) beschriebene Cyan-normorphin (I.) und Cyan-norkodein (II.)

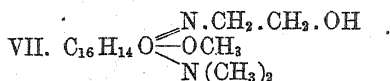
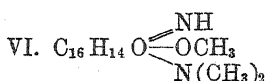
$$\text{I. } C_{16}H_{14}O\begin{cases}N.CN\\OH\\OH\end{cases} \quad \text{II. } C_{16}H_{14}O\begin{cases}N.CN\\OCH_3\\OH\end{cases} \quad \text{III. } NH_2.C_{16}H_{13}O\begin{cases}N.CN\\OCH_3\\OH\end{cases}$$

zum Ausgangspunkt haben, sind von pharmakologischen Gesichtspunkten aus in Angriff genommen worden und schließen sich zunächst an ein in der II. Abhandlung[2]) mitgeteiltes Resultat an: nachdem sich gezeigt hatte, daß die Beseitigung der basischen Eigenschaften am Ringstickstoff im Kodein und die Erzeugung einer neuen basischen Gruppe im aromatischen Kern des Alkaloids, wie das beim Amino-cyan-norkodein (III.) der Fall ist, ein Verschwinden der physiologischen Wirksamkeit des Kodeins zur Folge hat, versuchten wir den Gedanken des Umtausches der funktionellen Gruppen noch auf anderen Wegen zu realisieren. Zu diesem Zweck führten wir erstens in das Phenol-Hydroxyl des Cyan-normorphins den *p*-Nitro-benzyl-Rest ein und reduzierten darin die Nitrogruppe; leider zeigte sich, daß das unter gleichzeitiger Wasseraufnahme durch den Cyan-Komplex resultierende *p*-Aminobenzyl-carbamino-normorphin (IV.) zu schwach basisch ist, um in einer neutralen

$$\text{IV. } C_{16}H_{14}O\begin{cases}N.CO.NH_2\\O.CH_2.C_6H_4.NH_2\\OH\end{cases} \quad \text{V. } C_{16}H_{14}O\begin{cases}N.C_6H_3(NH_2)_2\\OCH_3\\OH\end{cases}$$

Lösung, wie sie bei physiologischen Versuchen notwendig ist, angewendet werden zu können. Wir gliederten zweitens an den sekundären Stickstoff im Norkodein den *o,p*-Dinitro-phenyl-Rest an und reduzierten die Nitroverbindung zum Diaminophenyl-norkodein (V.), in welchem die basischen Eigenschaften sich auf den primären Aminogruppen konzentrieren: auch diese Verbindung — die, gleich allen anderen aus dieser Reihe, Herr Geh. Rat Pohl die Freundlichkeit hatte zu untersuchen — erwies sich im Einklang mit den Erfahrungen am Amino-cyan-norkodein als physiologisch indifferent. Wir gingen drittens aus vom Cyan-chlorokodid, und zwar von der leichter zugänglichen α-Modifikation, ersetzten darin das Chlor durch die Di-

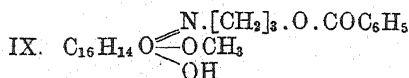
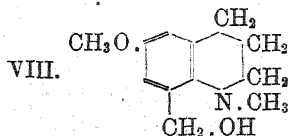
---

[1]) B. 47, 2312 [1914]. [2]) B. 49, 750 [1916].

methylaminogruppe und ließen auf das Verseifungsprodukt der Cyanverbindung, auf die Base (VI.) Äthylenoxyd einwirken: das resultierende Oxyäthylderivat (VII.), welches nicht mehr das alkoholische Hydroxyl des Kodeins, wohl aber ein neues an einer ganz

$$\text{VI. } C_{16}H_{14}O \begin{cases} NH \\ OCH_3 \\ N(CH_3)_2 \end{cases} \qquad \text{VII. } C_{16}H_{14}O \begin{cases} N.CH_2.CH_2.OH \\ OCH_3 \\ N(CH_3)_2 \end{cases}$$

anderen Stelle des Moleküls besitzt, erwies sich zwar nicht als unwirksam, aber doch als wesentlich schwächer wirksam im Vergleich zum Kodein[1]. Um nun weiterhin festzustellen, ob die mit den heutigen Mitteln synthetisch reproduzierbaren Elemente des Kodeins, der aromatische Ring mit der methoxylierten Phenolgruppe, der stickstoffhaltige Ring mit dem methylierten Stickstoff und das alkoholisch gebundene Hydroxyl eine irgendwie noch an das Kodein erinnernde physiologische Wirkung hervorbringen, wenn sie sich zu einem einfacheren Molekül vereinigen, benutzten wir den von dem einen von uns kürzlich angegebenen Weg zur Einführung von Oxymethylgruppen in hydrierte tertiäre Chinolinbasen[2] und bauten aus dem Methyl-thallin das *N*-Methyl-8-oxymethyl-thallin (VIII.) auf: dieses

VIII. (Strukturformel: CH_3O-substituierter Benzolring, ankondensiert an einen Ring aus CH_2, CH_2, CH_2, $N.CH_3$; am Benzolring $CH_2.OH$)

$$\text{IX. } C_{16}H_{14}O \begin{cases} N.[CH_2]_3.O.COC_6H_5 \\ OCH_3 \\ OH \end{cases}$$

erwies sich als ein zwar nicht indifferenter Stoff (es bewirkt im Gegensatz zu Methyl-thallin Blutdrucksenkung und Zunahme des Respirationsvolums), zeigt aber mit dem Kodein gar keine Verwandtschaft. Man darf daraus wohl schließen, daß die Gegenwart des reduzierten Benzolringes, oder, nach der Auffassung des einen von uns[3], des überbrückten Hexamethylenringes im Kodein (natürlich auch im Morphin) und die Stellung des Stickstoffs diesem Ring gegenüber von ausschlaggebender Bedeutung für das Zustandekommen der physiologischen Wirkungen der beiden Alkaloide ist, und daß eine etwas weniger wichtige Rolle die Stellung des alkoholischen Hydroxyls spielt.

Überraschend war für uns das Ergebnis der Angliederung des γ-Benzoyloxy-propyl-Restes, $C_6H_5.CO.O.[CH_2]_3$ — an den Stick-

---

[1] Daß dem Auftreten der $N(CH_3)_2$-Gruppe an Stelle des aliphatischen Kodein-Hydroxyls keine besondere Bedeutung im pharmakologischen Sinne zukommt, kann aus Wirkungslosigkeit der Base $C_{16}H_{14}O(:N.CH_3)(OCH_3).N(CH_3)_2$ im Vergleich zum Kodein geschlossen werden.

[2] B. 49, 1101 [1916]. [3] B. 47, 2312 [1914].

stoff im Norkodein: Während die zum N γ-ständige benzoylierte Hydroxylgruppe im Cocain, Tropacocain, Eucain, und wie wir demnächst zeigen werden, in vielen ganz einfachen Fällen Anästhesie bedingt, erwies sich das [Benzoyl'oxy-propyl]-norkodein (IX.) als ganz frei von solchen Eigenschaften — ein Zeichen dafür, wie wenig sicher leider noch heute vielfach Analogieschlüsse pharmakologischer Art sind.

p-Aminobenzyl-carbamino-normorphin (Formel IV).

Beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von 1 Mol. Cyannormorphin, 1 Atom Natrium und 1 Mol. *p*-Nitro-benzylchlorid findet sehr bald Braunfärbung und Kochsalz-Abscheidung statt. Kühlt man nach etwa 4 Stunden ab, so scheidet sich das *p*-Nitrobenzyl-cyan-normorphin, $C_{16}H_{14}O(:N.CN)(O.CH_2.C_6H_4.NO_2)(OH)$, fest ab und kann durch Waschen mit Wasser und Umkrystallisieren aus Alkohol, der es nur in der Wärme leicht löst, farblos vom Schmp. 229° gewonnen werden. Ausbeute 85%.

0.1521 g Sbst.: 12.9 ccm N (18°, 757 mm).

$C_{24}H_{21}N_3O_5$. Ber. N 9.75. Gef. N 9.75.

Die Verseifung der Cyangruppe erfolgt nur schwer: bei 24-stündigem Erwärmen mit der dreißigfachen Menge 5-prozentiger Salzsäure wird nur wenig mehr als der zehnte Teil gelöst. Die gelblich gefärbte vom unveränderten Ausgangsmaterial filtrierte saure Lösung scheidet beim Erkalten das Chlorhydrat des *p*-Nitrobenzyl-normorphins, $C_{16}H_{14}O(:NH)(O.CH_2.C_6H_4.NO_2)(OH)$, fest und gut krystallisiert ab; aus absolutem Alkohol krystallisiert es wasserfrei in fast farblosen Krystallen vom Zersetzungspunkt 297°.

0.1105 g Sbst.: 0.2513 g CO_2, 0.0543 g H_2O, 0.0087 g Cl (nach Dennstedt).

$C_{23}H_{23}O_5N_2Cl$. Ber. C 62.35, H 5.24, Cl 8.01.
Gef. » 62.02, » 5.50, » 7.87.

Die durch Schütteln des fein zerriebenen Salzes mit Sodalösung und Chloroform und Abdunsten des Chloroforms zu gewinnende Base ist fest; sie krystallisiert aus Alkohol in schwach gelblich gefärbten Krystallen vom Schmp. 180°.

0.2064 g Sbst.: 12.8 ccm N (21°, 756 mm).

$C_{23}H_{22}O_5N_2$. Ber. N 6.88. Gef. N 7.02.

Beim Eintragen in eine Lösung von Zinnsalz (doppelte Gewichtsmenge) und Salzsäure (vierfache Gewichtsmenge) löst sich Nitrobenzyl-cyan-normorphin unter Wärmeentwicklung schnell auf. Man erwärmt noch 3—4 Minuten auf dem Wasserbade und scheidet durch Zusatz der vierfachen Menge Wasser kleine Mengen des unveränderten Aus-

gangskörpers ab; verdünnt man weiter reichlich mit Wasser, so scheidet sie die in der Überschrift genannte, in verdünnten Säuren schwer lösliche Harnstoffverbindung fest ab; aus absolutem Alkohol krystallisiert sie in farblosen, bei 297° schmelzenden Blättchen.

0.0961 g Sbst.: 0.2417 g CO_2, 0.0556 g H_2O. — 0.1457 g Sbst.: 12.6 ccm N (19°, 753 mm).

$C_{24}H_{23}N_2O_3$. Ber. C 71.72, H 5.78, N 10.48.
$C_{24}H_{25}N_2O_4$. » » 68.70, » 6.01, » 10.03.
Gef. » 68.60, » 6.47, » 9.84.

o,p-Diaminophenyl-norkodein (Formel V).

1.2.4-Brom-dinitro-benzol setzt sich mit Norkodein — im Gegensatz zum Brom-mononitro-benzol[1]) — leicht um: am besten verfährt man in der Weise, daß man die in möglichst wenig Chloroform gelösten Komponenten (1:1) zusammengibt, die sofort unter Erwärmung einsetzende Reaktion, die zur Bildung einer rötlich-gelben Krystallmasse führt, durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützt, dann das Chloroform abdunstet, nacheinander mit verdünnter Säure, heißem Wasser wäscht, trocknet und mit etwas Äther digeriert. Man erhält so in einer rund 80% betragenden Ausbeute ein nur Spuren von Brom enthaltendes, für weitere Umsetzungen genügend reines Produkt. Zur Analyse wurde eine Probe, bis sie frei von Halogen war, mit warmem Alkohol gewaschen.

0.1020 g Sbst.: 9.0 ccm N (29°, 750 mm).

$C_{23}H_{21}O_7N_3$. Ber. N 9.31. Gef. N 9.45.

Die Verbindung, die bei 265° schmilzt, tief-gelb gefärbt ist und sich in allen organischen Lösungsmitteln schwer löst, wird mit Zinnchlorür und Salzsäure unter Entfärbung glatt reduziert: der alkalisch gemachten Lösung entzieht Chloroform das in der Überschrift genannte Diamin als festen, farblosen Körper, der sich schwer in Alkohol löst und nach dem Reinigen mit Alkohol bei 233° schmilzt.

0.1033 g Sbst.: 10.2 ccm N (30°, 748 mm).

$C_{23}H_{25}O_3N_3$. Ber. N 10.7. Gef. N 10.5.

Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid nimmt es drei Acetylgruppen auf: die Acetylverbindung scheidet sich beim Eingießen in Wasser als feste, in verdünnten Säuren schwer, in Alkohol und Äther leicht lösliche, in Petroläther sehr schwer lösliche Masse ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Äther-Petroläther bei 144—146° schmilzt.

0.1048 g Sbst.: 0.2577 g CO_2, 0.0601 g H_2O.

$C_{29}H_{31}O_6N_3$. Ber. C 67.31, H 6.00.
Gef. » 67.06, » 6.37.

[1]) Vergl. weiter unten.

Die Acetylverbindung wird, wie wir bei dieser Gelegenheit in Anschluß an die in der III. Mitteilung beschriebenen Versuche feststellten, durch Bromcyan im Stickstoffring aufgespalten; man erhält aber nicht ein gebromtes Cyanamid, sondern unter gleichzeitigem Austritt von Bromwasserstoff ein ungesättigtes Cyanamid — wie dies ja schon in manchen Fällen beobachtet wurde. Es genügt, um zu der Verbindung zu gelangen, die Komponenten in wenig Chloroform 1 Stunde auf dem Wasserbad zu erwärmen, einzudunsten und den Rückstand mit etwas Äther zu waschen. Er ist farblos, schmilzt bei 148—149° (Mischprobe mit Ausgangssubstanz 105—110°) und ändert seinen Schmelzpunkt beim Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol nicht.

0.1186 g Sbst.: 0.2877 g CO_2, 0.0631 g H_2O.

$C_{30}H_{30}O_6N_4$. Ber. C 66.42, H 5.54.
Gef. » 66.16, » 5.94.

Bei 5 Minuten langem Erwärmen auf dem Wasserbade mit konzentrierter Salzsäure werden die Acetylgruppen abgespalten: man erhält eine erst mit konzentriertem Alkali fällbare, ungesättigte Base, $C_{16}H_{13}O \lt^{N \lt^{CN}_{C_6H_3(NH_2)_2}}_{OCH_3, \; OH}$, die in Alkohol spielend leicht, in Äther sehr schwer löslich ist, bei 168—169° schmilzt:

0.1398 g Sbst.: 0.3529 g CO_2, 0.0706 g H_2O.

$C_{24}H_{24}O_3N_4$. Ber. C 69.21, H 5.76.
Gef. » 68.85, » 5.65,

und die aller Wahrscheinlichkeit nach dem α-Morphimethin-Typus angehört: bei ihrer leichten Zugänglichkeit wird sie für die Fortführung unserer Versuche über die Bromcyan-Morphinring-Sprengung voraussichtlich gute Dienste leisten.

Im Gegensatz zum Brom-dinitrobenzol wirkt *p*-Brom-nitrobenzol, das z. B. mit Piperidin noch sehr ergiebig reagiert [1]), auf Norkodein so träge ein, daß bei Wasserbad-Temperatur (bei Gegenwart von etwas Chloroform) eine Umsetzung überhaupt nicht wahrgenommen werden kann. Bei 130° im Schwefelsäurebad ohne Lösungsmittel erfolgt zwar eine Einwirkung, sie ist aber noch so minimal, daß wir eine nähere Untersuchung des durch Behandlung mit verdünnter Säure, dann mit Alkohol und Äther isolierten, bei 212° schmelzenden, gelb gefärbten *p*-Nitrophenyl-norkodeins einstweilen unterlassen haben.

---

[1]) Lellmann und Geller, B. **21**, 2281 [1888].

Dimethylamino-*N*-oxyäthyl-norkodid (Formel VII).

Erwärmt man α-Chloro-cyan-norkodid,

$C_{16}H_{14}(:N.CN)(OCH_3)(Cl)$,

mit etwas überschüssigem Dimethylamin (4 Mol.) in 30-prozentiger Benzollösung auf 65—70°, so findet sehr bald Braunfärbung und Abscheidung von salzsaurem Dimethylamin statt. Nach 14 Stunden bringt man zur Trockne, löst in verdünnter Salzsäure, filtriert, wenn nötig, und fällt mit Soda das Dimethylamino-cyan-norkodid, $C_{16}H_{14}O(:N.CN)(OCH_3).N(CH_3)_2$, aus. Es ist in Alkohol, Chloroform, Benzol leicht löslich und krystallisiert sehr schön aus verdünntem Alkohol. Schmp. 192°.

0.1124 g Sbst.: 0.2927 g CO_2, 0.0697 g H_2O. — 0.0695 g Sbst.: 7.65 ccm N (19°, 761 mm).

$C_{20}H_{23}O_2N_3$. Ber. C 71.17, H 6.87, N 12.46.
Gef. » 71.02, » 6.94, » 12.66.

Das Chlorhydrat scheidet sich beim Erkalten einer warmen Lösung der Base in Salzsäure in farblosen, bei 266° schmelzenden Krystallen ab.

0.1008 g Sbst.: 0.2357 g CO_2, 0.0584 g H_2O, 0.0094 g Cl.

$C_{20}H_{24}O_2N_3Cl$. Ber. C 64.22, H 6.47, Cl 9.49.
Gef. » 63.77, » 6.48, » 9.33.

Das Pikrat ist in kaltem Alkohol ziemlich schwer löslich und schmilzt bei 190°; das sich leicht mit etwas überschüssigem Jodmethyl bildende Jodmethylat wird von Alkohol leicht aufgenommen und schmilzt bei 203°.

0.1670 g Sbst.: 0.3250 g CO_2, 0.0886 g H_2O, 0.0466 g J.

$C_{21}H_{26}O_2N_3J$. Ber. C 52.60, H 5.47, J 26.49.
Gef. » 53.07, » 5.94, » 26.71.

Die durch Verseifung der Cyangruppe hervorgehende sekundär-tertiäre Base, $C_{16}H_{14}O(:NH)(OCH_3).N(CH_3)_2$, erhält man, wenn man 7 Stunden lang mit 6-prozentiger Salzsäure auf dem Wasserbad erwärmt, Soda zusetzt und das dunkel gefärbte Produkt zur Reinigung nochmals in wenig Säure löst und fraktioniert mit Soda fällt: erst scheiden sich dunkle Verunreinigungen ab, dann folgt die reinweiße neue Base. Analysenrein vom Schmp. 128° gewinnt man sie durch Lösen in Äther, Ausfällen geringer Verunreinigungen mit Petroläther und Eindunsten.

0.1421 g Sbst.: 0.3796 g CO_2, 0.0960 g H_2O. — 0.1223 g Sbst.: 11.1 ccm N (19°, 758 mm).

$C_{19}H_{24}O_2N_2$. Ber. C 73.03, H 7.75, N 8.98.
Gef. » 72.86, » 7.56, » 8.94.

Das in kaltem Alkohol schwer lösliche Pikrat schmilzt bei 218°, das orangegelbe Platinsalz bei 275—276°.

0.1848 g Sbst.: 0.0499 g Pt.

$C_{19}H_{26}O_2N_2Cl_6Pt$. Ber. Pt 27.03. Gef. Pt 27.00.

Das zum Vergleich mit dem Dimethylamino-norkodid dargestellte Dimethylamino-kodid, $C_{16}H_{14}(:N.CH_3)(OCH_3).N(CH_3)_2$ (aus α-Chlorokodid und benzolischem Dimethylamin), stellt eine in allen Lösungsmitteln leicht lösliche Krystallmasse vom Schmp. 118° dar.

0.1158 g Sbst.: 8.74 ccm N (20°, 757 mm).

$C_{20}H_{26}O_2N_2$. Ber. N 8.59. Gef. N 8.00.

Sein Chlorhydrat ist hygroskopisch, sein Platinsalz in Wasser wenig löslich und schmilzt bei 250° (ber. Pt 26.52, gef. Pt 26.20). Ganz ähnliche Eigenschaften besitzt auch das bei 102° schmelzende Diäthylamino-kodid, $C_{16}H_{14}O\begin{cases}N.CH_3\\OCH_3\\N(C_2H_5)_2\end{cases}$,

0.1352 g Sbst.: 9.5 ccm N (17°, 741 mm).

$C_{22}H_{30}O_2N_2$. Ber. N 7.91. Gef. N 7.94,

dessen Chlorhydrat auch hygroskopisch ist und dessen Platinsalz sich bei 240° zersetzt.

Wenn man Dimethylamino-norkodid in ganz wenig Chloroform löst, dann etwas überschüssiges Äthylenoxyd in wenig Chloroform und einige Tropfen Wasser zusetzt, und im zugeschmolzenen Rohr 5 Stdn. auf 55—60° erwärmt, so ist die Umsetzung beendet: dunstet man ein, löst in Salzsäure und setzt Soda zu, so scheidet sich kaum noch etwas ab. Die neue Base wird der sodaalkalischen Lösung mit Chloroform entzogen, nach Abdunsten des Chloroforms in Äther aufgenommen, mit Petroläther von einigen Verunreinigungen befreit und die Lösung eingedampft: man erhält das Dimethylamino-*N*-oxyäthyl-norkodid als festen, farblosen Rückstand, der sich aber sehr hygroskopisch erweist (Schmp. 85°), und es wurde, da sich auch das Chlorhydrat als hygroskopisch erwies, in Form des gelben, bei 255° schmelzenden Platinsalzes analysiert.

0.1031 g Sbst.: 0.1245 g CO_2, 0.0372 g H_2O. — 0.1396 g Sbst.: 0.0353 g Pt.

$C_{21}H_{30}O_3N_2Cl_6Pt$. Ber. C 32.89, H 3.95, Pt 25.48.
Gef. » 32.93, » 4.04, » 25.29.

N-Methyl-8-oxymethyl-thallin (Formel VIII).

Das Methyl-thallin, das von Skraup[1]) durch Behandlung des Thallins mit Jodmethyl und sehr umständliche Trennung der Sulfate der sekundären und tertiären Base gewonnen wurde, kann einfacher erhalten werden, wenn man das Methylierungsprodukt mit Alkali und Benzoylchlorid behandelt und die tertiäre Base mit verdünnter Säure herauslöst. Die Ausbeute an dem reinen unter 10 mm bei 150—151°

[1]) M. 6, 774 [1885].

siedenden Produkt beträgt 80%. Zu seiner Charakteristik eignet sich gut das noch nicht beschriebene Pikrat, welches gelbe bei 164° schmelzende Blättchen darstellt.

0.1450 g Sbst.: 17.6 ccm N (18°, 758 mm).

$C_{17}H_{18}O_8N_4$. Ber. N 13.80. Gef. N 13.97.

Bei 24-stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade mit ca. 10 Mol. Formaldehyd findet — ganz wie beim *p*-Methyl-kairolin[1]) — eine sehr weitgehende Aufnahme der Elemente des Formaldehyds statt. Das Reaktionsprodukt liefert beim Fraktionieren nach einem Vorlauf von Methyl-thallin das 8-Oxymethyl-*N*-methyl-thallin als ein unter 10 mm bei 203—207° siedendes, nicht krystallisierendes dickes Öl, das die allen tertiären Amino-benzylalkoholen eigene gelbe Farbe besitzt.

0.1262 g Sbst.: 0.3188 g CO_2, 0.0982 g H_2O. — 0.1223 g Sbst.: 7.2 ccm N (19°, 755 mm).

$C_{12}H_{17}NO_2$. Ber. C 68.9, H 8.27, N 6.76.
Gef. » 69.5, » 8.71, » 6.72.

Das Chlorhydrat und das Sulfat sind ölig, das Pikrat schmilzt bei 130°.

[γ-Benzoyloxy-propyl]-norkodein (Formel IX).

Die Einführung des benzoylierten γ-Oxy-propyl-Restes in das Norkodein läßt sich mit Hilfe des γ-Brompropyl-benzoesäureesters[2]) gleich den kürzlich[3]) beschriebenen Alkylierungen des Norkodeins in Chloroformlösung bewerkstelligen; auch die Entfernung der unverbrauchten sekundären Base mit salpetriger Säure ist die gleiche. Die neue tertiäre Base ist zunächst ölig, erstarrt aber allmählich zu einer Krystallmasse, die bei 47° schmilzt, nachdem sie etwas vorher erweicht. Von organischen Lösungsmitteln wird sie leicht aufgenommen.

0.0975 g Sbst.: 0.2597 g CO_2, 0.0603 g H_2O. — 0.1953 g Sbst.: 5.8 ccm N (20°, 755 mm).

$C_{27}H_{29}O_5N$. Ber. C 72.45, H 6.54, N 3.13.
Gef. » 72.74, » 6.92, » 3.37.

Das Chlorhydrat ist ölig und in Wasser ziemlich schwer löslich; das Pikrat sintert bei 99° und schmilzt bei 118—119°.

0.1207 g Sbst.: 9.1 ccm N (19°, 749 mm).

$C_{33}H_{32}O_{12}N_4$. Ber. N 8.29. Gef. N 8.54.

Das Jodmethylat bildet sich leicht beim Stehen der Komponenten. Durch Eindunsten der wäßrigen Lösung erhält man es farblos vom Schmp. 169—170°, nachdem bei ca. 160° Sinterung beginnt.

---

[1]) B. 49, 1101 [1916].
[2]) J. v. Braun, B. 46, 1782 [1913]. [3]) B. 49, 977 [1916].

0.1866 g Sbst.: 0.0404 g J.

$C_{28}H_{32}O_5NJ$. Ber. J 21.54. Gef. J 21.66.

Durch 3-stündiges Erwärmen der Base auf dem Wasserbade mit der 20-fachen Menge 10-prozentiger Salzsäure wird der Benzoylrest fast quantitativ abgespalten. Man äthert die Benzoesäure aus, setzt Soda zu, filtriert von Spuren unveränderter Benzoylbase ab und entzieht die Oxybase der Lösung durch Ausschütteln mit Chloroform. Durch Eindunsten des Chloroforms und Zerreiben des Rückstandes mit etwas Äther erhält man das γ-Oxypropyl-norkodein, $C_{16}H_{14}O[:N.[CH_2]_3.OH](OCH_3)(OH)$, das Homologe des kürzlich[1]) beschriebenen Oxyäthyl-norkodeins farblos und rein. Es schmilzt bei 133°, ist leicht löslich in Chloroform, Äthyl- und Methylalkohol, etwas weniger in Wasser und Benzol, noch weniger in Äther, Ligroin und Petroläther.

0.1656 g Sbst.: 0.4268 g CO_2, 0.1090 g H_2O. — 0.1762 g Sbst.: 6.6 ccm N (19°, 762 mm).

$C_{20}H_{25}O_4N$. Ber. C 69.93, H 7.34, N 4.08.
Gef. » 70.29, » 7.37, » 4.32.

Das Chlorhydrat und Sulfat sind ölig, das Pikrat stellt schöne, gelbe, bei 120—121° schmelzende Blättchen dar.

0.1158 g Sbst.: 10.4 ccm N (23°, 750 mm).

$C_{26}H_{28}O_{11}N_4$. Ber. N 9.79. Gef. N 9.89.

---

284. Karl Lederer: Über α-Naphthyl-tellurverbindungen.

(Eingegangen am 21. Oktober 1916.)

Das Di-α-naphthyltellurid wurde bereits vor mehreren Jahren von Lyons und Bush durch Erhitzen von Tellur mit Di-α-naphthylquecksilber erhalten, die auch das Dichlorid und Dibromid dieser Verbindung darstellten[2]). Ich habe dieselbe Verbindung durch Einwirkung von α-Naphthylmagnesiumbromid auf Tellurdibromid gewonnen. Das Rohprodukt wurde zur Reinigung in das Dibromid verwandelt und letzteres dann mittels Methylmagnesiumjodids wieder zum Tellurid reduziert. Di-α-naphthyltellurid vereinigt sich, wie ich gefunden habe, auch leicht mit Jod, und das Dibromid geht mit Natronlauge in das Oxyd über. Ich habe diese hochmolekulare Verbindung hauptsächlich darauf untersucht, ob sie sich mit Jodmethyl vereinigt. Diese Vereinigung erfolgt tatsächlich, wenn auch langsam, und die Ausbeute an

---

[1]) l. c. [2]) Am. Soc. 30, 834 [1908].

Di-α-naphthyl-methyltelluroniumjodid ist gering. Mit den drei Quecksilberhalogeniden gibt das α-Naphthyltellurid gut krystallisierende Doppelsalze.

Experimenteller Teil.

Di-α-naphthyltellurid, $(\alpha\text{-}C_{10}H_7)_2Te$.

86.5 g α-Naphthylbromid und 10.5 g Magnesium wurden wie üblich in Reaktion gebracht. In diese Lösung wurden langsam 30 g Tellurdibromid eingetragen. Die Reaktion verläuft sehr stürmisch. Nachdem alles Tellurdibromid eingetragen ist, kocht man noch drei Stunden auf dem Wasserbade, fügt 100 ccm Benzol zu der Lösung hinzu und zersetzt unter guter Kühlung mit Eiswasser. Die ätherische Lösung wurde gut mit Wasser gewaschen, dann im Kohlensäurestrom der Äther sowie das Benzol und der größte Teil des gebildeten Naphthalins entfernt. Der Rückstand wurde mit 10 g Kupferpulver versetzt und während einer halben Stunde im Kohlensäurestrom auf 275° (Außentemperatur) erhitzt. Das Produkt wurde mit Äther extrahiert und die stark gefärbte ätherische Lösung mit Brom versetzt. Das Dibromid scheidet sich stark verunreinigt aus. Es wurde zuerst mit Äther und dann mit kaltem Chloroform gewaschen, wodurch sich der größte Teil der Verunreinigungen entfernen ließ. Das so erhaltene Dibromid wurde aus Chloroform umkrystallisiert. Die Ausbeute betrug 35 g. Die Reduktion des Dibromides zum Tellurid gelang in folgender Weise: 70 g Jodäthyl und 12.4 g Magnesium wurden unter Anwendung von 500 ccm Äther wie üblich in Reaktion gebracht. In diese Lösung wurden 50 g Di-α-naphthyltelluroniumdibromid eingetragen. Das Dibromid löste sich unter starker Wärmeentwicklung und an seiner Stelle bildete sich ein weißes Pulver, jedenfalls ein Magnesiumsalz. Nach halbstündigem Kochen fügte man zur ätherischen Lösung 50 ccm Benzol, zersetzte mit verdünnter Salzsäure, wusch die ätherische Lösung mit verdünnter Natronlauge und trocknete über Kali. Der Äther und das Benzol wurden dann im Kohlensäurestrom abdestilliert und der Rückstand aus Alkohol wiederholt umkrystallisiert. Das von mir erhaltene Tellurid ist mit dem von Lyons und Bush dargestellten identisch.

Di-α-naphthyltelluroniumdijodid, $(\alpha\text{-}C_{10}H_7)_2TeJ_2$.

3 g Tellurid wurden in Äther gelöst und mit 2 g in Äther gelöstem Jod versetzt. Es bildete sich sofort ein ziegelroter Niederschlag. Die Ausbeute beträgt fast 4.9 g und ist daher quantitativ. Das Jodid ist in Benzol, Toluol, Xylol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff beim Erwärmen leicht löslich, in Petroläther, Benzin, Me-

thyl- und Äthylalkohol dagegen so gut wie unlöslich; in Kohlenstofftetrachlorid löst es sich schwer. Es wurde aus Toluol umkrystallisiert, aus welchem es sich in schönen, kleinen, bordeauxroten Nadeln ausschied. Das so erhaltene Jodid schmilzt zwischen 184° und 186°.

0.1689 g Sbst.: 0.2307 g CO_2, 0.0343 g H_2O. — 0.1732 g Sbst.: 0.01297 g AgJ.

$C_{20}H_{14}TeJ_2$. Ber. C 37.76, H. 2.20, J 39.96.
Gef. » 37.25, » 2.27, » 40.48.

Di-α-naphthyltelluroniumoxyd, $(\alpha\text{-}C_{10}H_7)_2TeO$.

Das Oxyd erhält man, wenn man fein pulverisiertes Dibromid mit Ammoniak übergießt und am Wasserbade unter gutem Umrühren während einer Stunde erhitzt. Es scheidet sich in Form eines weißen Pulvers ab, das zwischen 221° und 222° unter vorhergehendem Sintern von 215° ab schmilzt. Das Oxyd ist beim Erwärmen in Benzol, Toluol, Xylol und in Schwefelkohlenstoff löslich; in Benzin und in Kohlenstofftetrachlorid löst es sich kaum. In Chloroform und in Methylalkohol löst sich das Oxyd bereits bei leichtem Erwärmen, auch in Äthylalkohol ist es leicht löslich, aber nicht so leicht wie in Methylalkohol. Das Oxyd wurde aus Toluol umkrystallisiert. Man erhält es so in Form eines krystallinischen Pulvers, das zwischen 224° und 225° unter Zersetzung schmilzt.

0.1860 g Sbst.: 0.4100 g CO_2, 0.0602 g H_2O.

$C_{20}H_{14}TeO$. Ber. C 60.37, H 3.52.
Gef. » 60.11, » 3.59.

Di-α-naphthyl-methyl-telluroniumjodid, $(\alpha\text{-}C_{10}H_7)_2Te\lt^{CH_3}_{J}$.

Das Tellurid (3 g) löst sich bereits bei gewöhnlicher Temperatur in Jodmethyl (10 g). Nach einigen Tagen beginnt bereits die Krystallabscheidung; nach Verlauf von 10 Tagen versetzt man das Ganze mit absolutem Äther, saugt ab und läßt die so erhaltene krystallinische Masse 24 Stunden, mit Äther überschichtet, stehen. Die Ausbeute beträgt 0.4 g. Unter dem Mikroskop erscheint das Jodid in Form kleiner Nädelchen. Es ist in Chloroform sehr schwer löslich, erweicht bei 141° und schmilzt bei 146° unter Aufschäumen.

0.1656 g Sbst.: 0.0758 g AgJ.

$C_{21}H_{17}TeJ$. Ber. J 24.25. Gef. J 24.69.

Quecksilberchlorid-Doppelsalz des Di-α-naphthyltellurids, $(\alpha\text{-}C_{10}H_7)_2Te, HgCl_2$.

Dieses Doppelsalz entsteht, wenn man eine ätherische Lösung des Tellurids mit einer wäßrigen Lösung von Quecksilberchlorid gut durchschüttelt. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol wurde es in Form eines gelben kry-

stallinischen Pulvers erhalten, das zwischen 187° und 188° nach vorhergehendem Sintern von 183° ab unter Zersetzung schmilzt.

0.1901 g Sbst.: 0.0827 g AgCl.

$C_{20}H_{14}Te, HgCl_2$. Ber. Cl 10.82. Gef. Cl 10.76.

Quecksilberbromid-Doppelsalz. 1.9 g Quecksilberbromid werden in Alkohol gelöst und mit 2 g in Alkohol gelöstem Tellurid versetzt. Aus der heißen Lösung scheidet sich das Doppelsalz in Form eines gelben, krystallinischen Pulvers aus, das zwischen 178° und 179° unter vorhergehendem Sintern von 176° ab schmilzt.

0.1776 g Sbst.: 0.0901 g AgBr.

$C_{20}H_{14}Te, HgBr_2$. Ber. Br 21.57. Gef. Br 21.59.

Quecksilberjodid-Doppelsalz. 2.5 g Quecksilberjodid werden in Alkohol gelöst und mit 2 g in Alkohol gelöstem Tellurid versetzt. Das Doppelsalz scheidet sich beim Erkalten in Form einer schön gelben, körnigen Masse aus. Es sintert von 148° ab und schmilzt zwischen 152° und 153° unter Zersetzung.

0.1764 g Sbst.: 0.1007 g AgJ.

$C_{20}H_{14}Te, HgJ_2$. Ber. J 30.40. Gef. J 30.86.

Brüssel, am 18. Oktober 1916.

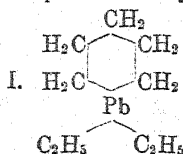
---

285. Gerhard Grüttner und Erich Krause: Neue heterocyclische Systeme. III.: Diäthyl-cyclopentamethylen-blei und seine Spaltungsprodukte[1]).

[Aus dem Anorg.-chem. Laboratorium der Kgl. Techn. Hochschule Berlin.]
(Eingegangen am 10. Oktober 1916.)

In mehreren Mitteilungen[2]) haben wir gezeigt, daß die Elemente Phosphor, Arsen, Antimon und Wismut als Ringglieder in wahren heterocyclischen Systemen auftreten können. Im Verlauf unserer Untersuchungen über Bleialkyle haben wir uns mit der Frage beschäftigt, ob auch das vierwertige Bleiatom diese Eigenschaft besitzt.

Es ist uns gelungen, durch Einwirkung von Diäthyl-bleidichlorid auf die Magnesiumverbindung des α,ε-Dibrompentans das Diäthyl-cyclopentamethylen-blei (Formel I) rein

```
            CH2
      H2C /    \ CH2
I.    H2C \    / CH2
            Pb
          /    \
      C2H5      C2H5
```

zu erhalten. In dieser Verbindung liegt ein Analoges des Cyclohexans vor, in dem ein Kohlenstoffatom durch vierwertiges Blei ersetzt ist.

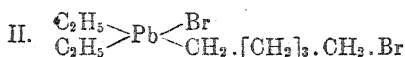
---

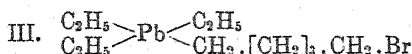
[1]) Zugleich IV. Mitteilung über organische Bleiverbindungen.

[2]) B. 48, 1473 [1915]; 49, 437 [1916].

Daß tatsächlich eine Verbindung von dieser Konstitution vorliegt, beweist einmal die Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung von Benzol, die einwandfrei zur einfachen Formel $C_9H_{20}Pb$ führte, ferner die sehr interessante Aufspaltung mittels Halogens.

Wie wir bereits mitgeteilt[1]) und auch neuerdings an zahllosen Beispielen mit Sicherheit festgestellt haben, wirken Halogene auf einfache und gemischte Bleitetraalkyle in verdünnter Lösung bei -75^0 immer in der Weise ein, daß zunächst nur eine Alkylgruppe abgespalten wird. Beim Diäthyl-cyclopentamethylen-blei könnte diese Reaktion entweder zur Abspaltung einer Äthylgruppe und Bildung von Äthyl-cyclopentamethylen-bleimonohalogenid oder zur einseitigen Öffnung des Ringes unter Bildung von Diäthyl-ε-halogenamyl-bleihalogenid (Formel II) führen. Es hat sich gezeigt, daß die Einwir-

$$\text{II.}\quad \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} \!>\! Pb \!<\! \begin{matrix} Br \\ CH_2.[CH_2]_3.CH_2.Br \end{matrix}$$

kung von Halogen auf das cyclische Bleialkyl quantitativ im letzteren Sinne verläuft. Als besonders charakteristisch ist hervorzuheben, daß hierbei eine glatte Addition des Halogens ohne jede Abspaltung eines Halogen-kohlenwasserstoffes stattfindet, wie sie doch sonst bei der Halogenisierung der Bleialkyle immer beobachtet wird. Das genannte Spaltungsprodukt (Formel II) ist analytisch dadurch sicher charakterisiert, daß es ein durch Silbernitrat direkt fällbares, an das Bleiatom gebundenes Halogenatom und ein nicht direkt fällbares, an Kohlenstoff gebundenes Halogenatom enthält. Ersteres ist durch Einwirkung von Äthyl-magnesiumbromid glatt gegen die Äthylgruppe austauschbar unter Bildung von Triäthyl-ε-halogenamyl-blei (Formel III).

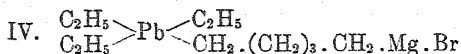
$$\text{III.}\quad \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} \!>\! Pb \!<\! \begin{matrix} C_2H_5 \\ CH_2.[CH_2]_3.CH_2.Br \end{matrix}$$

Diese Verbindung gehört zu dem bisher so gut wie unbekannt gebliebenen Typus von metallorganischen Verbindungen, die innerhalb einer Alkylgruppe eine reaktionsfähige Stelle enthalten. Ihr Halogenatom ist natürlich nicht durch Silbernitrat direkt fällbar, aber den gewöhnlichen Umsetzungen der Alkylhalogenide (Jodkalium, Cyankalium, Phenolnatrium u. a.) zugänglich. Es eröffnen sich hierdurch weitgehende Aussichten für die Synthese ganz neuartiger metallhaltiger Verbindungen[2]).

---

[1]) B. 49, 1128, 1419 [1916].

[2]) Wir haben mittlerweile noch eine Anzahl anderer metallorganischer Verbindungen hergestellt, die innerhalb einer Alkylgruppe eine reaktionsfähige Stelle enthalten, und bitten unsere Herren Fachgenossen, uns dieses Gebiet für einige Zeit zu überlassen.

Von besonderer Tragweite dürfte die Beobachtung sein, daß das Triäthyl-ε-bromamyl-blei in absolut-ätherischer Lösung mit angeätztem Magnesium-Pulver reagiert. Hierbei entsteht in einer Ausbeute von mindestens 60 % der berechneten die einfache Magnesiumverbindung [ε-Triäthylplumbyl-*n*-amyl]-magnesiumbromid (Formel IV), wie sich aus der Umsetzung mit Wasser zweifellos ergab.

$$\text{IV.}\quad \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} > Pb < \begin{matrix} C_2H_5 \\ CH_2.(CH_2)_3.CH_2.Mg.Br \end{matrix}$$

Hierbei entstand Triäthyl-*n*-amyl-blei, das wir zum Vergleich auch noch aus Triäthyl-bleibromid und *n*-Amyl-magnesiumbromid dargestellt haben. In ihren Eigenschaften stimmten die Verbindungen vollkommen überein. Diese Totalsynthese eines Spaltungsproduktes des cyclischen Bleialkyls dürfte der vollkommenste Beweis für seine Konstitution sein.

Bei der Einwirkung von Magnesium auf Triäthyl-ε-bromamyl-blei entsteht außer der einfachen Magnesiumverbindung wohl durch Wurtzsche Synthese noch eine zweite, viel höher siedende Verbindung, die allem Anscheine nach 2 Bleiatome im Molekül enthält. Ihre Reinigung ist uns bisher noch nicht gelungen, dagegen haben wir das gleichfalls 2 Bleiatome im Molekül enthaltende α,ε-Bis-trimethylplumbyl-*n*-pentan dargestellt, worüber wir demnächst im Zusammenhange mit analogen Verbindungen berichten werden.

Unterwirft man das durch die Einwirkung von Chlor auf Diäthylcyclopentamethylen-blei primär erhaltene Diäthyl-ε-chloramyl-bleichlorid (Formel II) der weiteren Einwirkung von Chlor bei niedrigen Temperaturen, so wird eine der beiden Äthylgruppen durch Chlor ersetzt, während die substituierte Amylgruppe am Bleiatom bleibt. Dies steht in vollkommener Übereinstimmung mit unseren Beobachtungen[1]), daß bei der Einwirkung von Halogenen auf gemischte Bleitetraalkyle stets die leichteste Alkylgruppe zuerst abgespalten wird[2]).

Das so erhaltene, schön krystallisierende Äthyl-ε-chloramyl-bleidichlorid ist analytisch sicher charakterisiert durch das Vorhandensein zweier direkt fällbarer und eines nicht direkt fällbaren Chloratoms.

Durch energische Einwirkung von Halogen spaltet sich das Diäthyl-cyclopentamethylen-blei in Bleihalogenid, Äthylhalogenid und Dihalogenpentan, wodurch bewiesen wird, daß die Pentamethylengruppe unverändert in ihm enthalten gewesen ist.

---

[1]) B. 49, 1128 [1916].

[2]) Wir werden für diese Reaktion in kürzester Zeit umfangreiche experimentelle Belege bringen.

Das Diäthyl-cyclopentamethylen-blei ähnelt in seinen Eigenschaften zum Teil den gewöhnlichen Bleitetraalkylen. Es ist eine vollkommen farblose, unter vermindertem Druck im Wasserstoffstrom ganz unzersetzt siedende, klare Flüssigkeit von angenehmem, an Cyclohexanon erinnerndem Geruch. Bei Abschluß von Sauerstoff hält es sich monatelang vollkommen klar und farblos. Während aber, wie wir noch einmal ausdrücklich betonen, alle bisher von uns beschriebenen Bleitetraalkyle in reinem Zustande bei gewöhnlicher Temperatur gegen Luft-Sauerstoff vollkommen beständig sind, trübt sich das cyclische Bleialkyl auch im Zustande vollkommenster Reinheit allmählich an der Luft, aber nicht so rasch, daß es notwendig wäre, bei der Bestimmung der Konstanten besondere Vorsichtsmaßregeln anzuwenden. Nach einigen Stunden beginnt die Abscheidung eines zähen, braunen Harzes. Nach einigen Wochen ist die gesamte Substanz in dieses umgewandelt. Hieraus geht hervor, daß die Unbeständigkeit nicht durch geringe Verunreinigungen verursacht wird, sondern als charakteristische Eigenschaft der Verbindung selbst betrachtet werden muß[1]).

Es fragt sich nun, wie dieses abnorme Verhalten der Verbindung gegen Sauerstoff zu erklären ist. Da die gewöhnlichen Bleitetraalkyle diese Eigenschaft nicht zeigen, glauben wir, in der gleichzeitigen Bindung zweier Valenzen des Bleiatoms an ein und dasselbe Kohlenwasserstoffradikal, mit anderen Worten in der ringförmigen Struktur, die Ursache suchen zu müssen, zumal die durch Ringöffnung entstandenen Abkömmlinge sich in nichts mehr von denen der gewöhnlichen Bleitetraalkyle unterscheiden. Insbesondere ist das Triäthyl-ε-bromamyl-blei ganz unempfindlich gegen Luft-Sauerstoff. Im Diäthyl-cyclopentamethylen-blei liegt also ein sechsgliedriges Ringsystem mit anomalen Eigenschaften vor, die auf eine erhebliche Spannung des Ringes hindeuten, mit der auch die sehr leichte Ringöffnung durch Halogen im Einklang steht. Einen Widerspruch mit der herrschenden Theorie des fast spannungslosen Kohlenstoffsechsringes braucht man hierin nicht zu erblicken, da durch die außergewöhnliche Schwere des Bleiatoms die Symmetrieverhältnisse des Ringsystems weitgehend gestört sind. Positive Schlüsse werden sich allerdings erst nach Darstellung weiterer bleihaltiger Ringsysteme ziehen lassen.

---

[1]) Neben diesem abnormen Verhalten gegen Luft-Sauerstoff geht eine optische Anomalie einher, über die wir später im Zusammenhang berichten werden.

Experimentelles.

Da bei scheinbar geringfügigen Abweichungen von der unten angegebenen Vorschrift die Ausbeute und Reinheit des Präparates außerordentlich verschlechtert wird, ist ihre genaue Befolgung unerläßlich; insbesondere ist auf folgende Einzelheiten zu achten:

Die Magnesiumverbindung des α,ε-Dibrom-pentans darf weder unangegriffenes Ausgangsmaterial noch Reste von metallischem Magnesium enthalten, da im ersteren Falle das Fraktionieren des Rohproduktes erschwert, im letzteren Falle ein erheblicher Teil des zugesetzten Diäthyl-bleidichlorids zu einem ungesättigten Bleialkyl reduziert wird. Das Rohprodukt ist dann grün gefärbt und erleidet bei der Destillation weitgehende Zersetzung. Die gleiche Erscheinung beobachtet man, wenn das Diäthyl-bleidichlorid nicht frei von Bleichlorid ist oder nicht in besonders reaktionsfähigem Zustand[1]) angewendet wird.

Entgegen der in der Literatur[2]) bisweilen geäußerten Ansicht läßt sich das Dibrompentan mit ausgezeichnetem Erfolge durch α,ε-Dichlor-pentan ersetzen, da auch dieses mit angeätztem Magnesium stürmisch reagiert.

Auch in vielen anderen Fällen, z. B. beim α,ε-Dichlor-hexan, ε-Chloramyl-phenyl-äther, haben wir beobachtet, daß das den Alkylchloriden bei der Verwendung zur Grignardschen Reaktion unbegreiflicherweise noch immer entgegengebrachte Mißtrauen ganz unbegründet ist.

Diäthyl-cyclopentamethylen-blei, $(C_2H_5)_2Pb<(CH_2)_5$.

In die Magnesiumverbindung aus 100 g α,ε-Dibrompentan (oder 65 g α,ε-Dichlorpentan) in 500 ccm absolutem Äther, die sich in einem Dreihalskolben unter trockenem Stickstoff befand und mit einer Kältemischung auf 0° gehalten wurde, wurden 50 g aus Alkohol krystallisiertes Diäthyl-bleidichlorid[3]), das durch Anschütteln mit 300 ccm absolutem Äther in reaktionsfähige Form gebracht war, in mehreren Portionen unter lebhaftem Turbinieren eingetragen. Bei richtig verlaufender Operation geht alles in wenigen Sekunden restlos in Lösung. Nach Beendigung des Eintragens wurde die Flüssigkeit, die keine weißen, unangegriffenen Teilchen des Dichlorids zeigte, 1/4 Std. auf dem Wasserbad erwärmt. Darauf wurde mit Wasser zersetzt, die ohne Ansäuern abgetrennte, farblose Ätherschicht zweimal mit Wasser gewaschen und der Äther über Chlorcalcium abdestilliert.

---

[1]) B. 49, 1547 [1916]. [2]) B. 38, 963 [1905]. [3]) B. 49, 1426 [1916].

Das zurückbleibende, farblose Öl wurde unter vermindertem Druck im Wasserstoffstrom fraktioniert.

Nach wenig Vorlauf stieg das Thermometer rasch auf 107°, und man destillierte unter 13 mm Druck eine große, einheitliche Fraktion bis 117°, dann noch wenig bis 135° über: hier wurde die Destillation abgebrochen. Die Menge des von 100—130° übergegangenen betrug etwa 10 ccm. Im Kolben verblieb etwa die gleiche Menge eines klaren, schwach gelben, dickflüssigen Rückstandes, der die bei der Reaktion entstehenden höhermolekularen Produkte enthielt. Bemerkenswert ist, daß, trotzdem das Bad bis auf 185° gesteigert wurde, keinerlei Bleiabscheidung oder Dampfentwicklung erfolgte.

Die Fraktionen von 100—130° aus 4 der obigen Ansätze wurden vereinigt und zusammen einer zweiten Destillation unter 13 mm Druck in Wasserstoff unterworfen, wobei zwischen 109° und 114° schon fast reines Diäthyl-cyclopentamethylen-blei größtenteils zwischen 110° und 112° überging. Im Kolben verblieb noch ein geringer Rückstand.

Die erneute Destillation der Fraktion 109—114° lieferte 40 g analysenreines Diäthyl-cyclopentamethylen-blei vom $Sdp._{13 mm}$ 111° (unkorr.).

Diäthyl-cyclopentamethylen-blei ist ein farbloses, dünnflüssiges Öl von angenehmem, ketonartigem Geruch, der entfernt an Lindenblüten erinnert. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in 96-prozentigem Alkohol, dagegen mischbar mit absolutem Alkohol und den meisten anderen organischen Lösungsmitteln. Es reduziert neutrale Silbernitratlösung in der Kälte. Auf Filtrierpapier angezündet, brennt es lebhaft unter Ausstoßung einer Wolke von Bleioxyd. Bei Luftabschluß ist es monatelang unverändert haltbar, oxydiert sich jedoch an der Luft langsam zu einem braunen Harz.

0.2468 g Sbst.: 0.2912 g CO_2, 0.1337 g H_2O. — 0.5936 g Sbst.: 0.7036 g CO_2, 0.3232 g H_2O. — 0.6341 g Sbst.: 0.5706 g $PbSO_4$.

$C_9H_{20}Pb$ (335.26). Ber. C 32.21, H 6.01, Pb 61.77.
Gef. » 32.18, 32.33, » 6.06, 6.11, » 61.47.

0.6274 g Sbst. in 17.6 g C_6H_6 : 0.545° Gefrierpunktserniedrigung.
1.4075 g Sbst. in 17.6 g C_6H_6 : 1.205° Gefrierpunktserniedrigung.
Mol.-Gew. Ber. 335. Gef. 334, 338.

$Sdp._{13.5 mm}$ = 111° (unkorr.). — d_4^{20} (vac.) = 1.6866. — $n_D^{20} = 1.5484$. — $n_F - n_C = 0.01770$.

Einseitige Ringöffnung mittels Broms:

Diäthyl-ε-bromamyl-bleibromid, $(C_2H_5)_2Pb<^{[CH_2]_5.Br}_{Br}$

Eine ätherische Lösung von analysenreinem Diäthyl-cyclopentamethylen-blei wurde durch Einwerfen von fester Kohlensäure auf 75°

abgekühlt und unter Rühren mit einer kalten ätherischen Lösung von reinem Brom versetzt, bis die Bromfarbe einige Minuten beständig blieb. Dieser Punkt war sehr scharf zu erkennen. Es wurden genau 2 Atome Brom aufgenommen. Nach dem Erwärmen auf Zimmertemperatur wurde die Lösung durch Schütteln mit Chlorcalcium getrocknet und filtriert. Sie hinterließ nach dem Abdestillieren des Äthers bei gewöhnlicher Temperatur das Diäthyl-ε-bromamyl-bleibromid als farbloses, dickflüssiges Öl, das nach zweistündigem Stehen unter 0.5 mm Druck bei 40° über Phosphorpentoxyd gewichtskonstant und analysenrein war. Ausbeute quantitativ.

Zur Bestimmung des an Blei gebundenen Broms wurde die Substanz in schwach salpetersäurehaltigem Alkohol gelöst und mit alkoholischer Silbernitratlösung 5 Minuten auf dem Wasserbade auf 60° erwärmt. Das Gesamt-Brom wurde nach der Methode von Carius bestimmt.

0.4626 g Sbst.: 0.3659 g CO_2, 0.1754 g H_2O. — 0.6212 g Sbst.: 0.3770 g $PbSO_4$.

Brom (an Pb gebunden): 0.7009 g Sbst.: 0.2669 g AgBr. — Brom (nach Carius): 1.5716 g Sbst.: 1.1672 g AgBr.

$C_9H_{20}PbBr_2$ (495.10).

Ber. C 21.81, H 4.07, Pb 41.83, Br (an Pb gebd.) 16.14, Br (n. Carius) 32.29.
Gef. » 21.59, » 4.24, » 41.46, » (» » ») 16.20, » (» ») 31.59.

Triäthyl-ε-bromamyl-blei, $(C_2H_5)_3Pb.[CH_2]_5.Br$.

In 0.3 Mol Äthylmagnesiumbromid in absolutem Äther wurde eine absolut-ätherische Lösung von 0.1 Mol. Diäthyl-ε-bromamyl-bleibromid unter Umschütteln eingegossen. Die Umsetzung verlief momentan unter lebhaftem Aufsieden des Äthers. Nach fünf Minuten langem Kochen wurde mit Wasser zersetzt, die abgetrennte Ätherlösung mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium abdestilliert, der klare, farblose Rückstand unter vermindertem Druck im Wasserstoffstrom destilliert, wobei fast alles schon ganz scharf beim richtigen $Sdp._{13\,mm}$ 166.8° überging. Ausbeute fast quantitativ. Farbloses, dünnflüssiges Öl von Bleialkyl-Geruch, vollkommen luftbeständig. Bemerkenswert ist, daß diese Verbindung auch bei ihrem verhältnismäßig hohen Siedepunkt keinerlei Neigung zur Abspaltung von Bleibromid zeigt. Man könnte hieraus den Schluß ziehen, daß nach Öffnung des Ringes das endständige Kohlenstoffatom sich nicht mehr in unmittelbarer Nähe des Bleiatoms befindet, was mit unserer eingangs geäußerten Ansicht, daß das Ringsystem des Diäthyl-cyclopentamethylen-bleies nicht spannungslos sei, in Einklang steht.

0.2282 g Sbst.: 0.2486 g CO_2, 0.1200 g H_2O. — 0.3856 g Sbst.: 0.2630 g $PbSO_4$. — 0.4946 g Sbst.: 0.2024 g AgBr (nach Carius).

$C_{11}H_{25}PbBr$ (444.22). Ber. C 29.72, H 5.67, Pb 46.62, Br 17.99.
Gef. » 29.71, » 5.88, » 46.59, » 17.42.

0.4522 g Sbst. in 17.6 g C_6H_6: 0.296° Gefrierpunktserniedrigung.
Mol.-Gew. Ber. 444. Gef. 443.

$Sdp._{13\,mm} = 166.8°$ (unkorr.). — d_4^{20} (vac.) = 1.6851. — $n_D^{20} = 1.5374$. — $n_F - n_C = 0.01663$.

Aufspaltung des Diäthyl-cyclopentamethylen-bleies mit überschüssigem Chlor bei niedriger Temperatur: Äthyl-ε-chloramyl-bleidichlorid, $C_2H_5 . Pb \lessgtr^{[CH_2]_5 . Cl}_{Cl_2}$.

Eine Lösung von 10 g Diäthyl-cyclopentamethylen-blei in 200 g Essigester wurde durch Einwerfen von fester Kohlensäure auf —75° abgekühlt und unter ständigem Rühren ein langsamer Chlorstrom eingeleitet. Anfangs verschwand die Chlorfarbe unter lebhafter Reaktion augenblicklich, während sich das Diäthyl-ε-chloramyl-bleichlorid als schweres Öl abschied. Bei weiterem Einleiten von Chlor wurde dieses allmählich in ein weißes Krystallpulver verwandelt, das nach Erwärmen auf Zimmertemperatur scharf abgesaugt, mit Äther gewaschen und aus wenig heißem Alkohol umkrystallisiert wurde. Hierbei schied sich das Dichlorid in schön ausgebildeten, stark doppeltbrechenden, lanzettförmigen Nadeln aus, die mit Äther, in dem sie fast unlöslich sind, gewaschen und über Pentoxyd getrocknet wurden. Die Krystalle wie auch das Rohprodukt waren frei von jeder Spur Bleichlorid.

Beim Erhitzen im Röhrchen trübten sich die Krystalle und verloren gegen 120° rasch ihre organischen Bestandteile. Das Gleiche erfolgte nach längerem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur. Die Krystalle waren frei von Krystallalkohol; eine Probe, die 10 Minuten beim Siedepunkt des Methylalkohols im Vakuum über Phosphorpentoxyd erhitzt wurde, erlitt keinerlei Gewichtsverlust.

Das direkt an Blei gebundene Chlor wurde durch 5 Minuten langes Erwärmen der wäßrig-alkoholischen salpetersauren Lösung der Substanz auf 60° auf dem Wasserbade gefällt; das Gesamt-Brom wurde nach der Methode von Carius bestimmt. Zur Bleibestimmung wurde die Substanz im Trockenschrank ½ Stunde auf 150° erhitzt, wobei sie in Bleichlorid überging; nach Abrauchen mit Schwefelsäure wurde das Blei als Sulfat zur Wägung gebracht. In einer anderen Portion wurde das Blei nach Carius bestimmt.

0.1570 g Sbst.: 0.1165 g CO_2, 0.0500 g H_2O. — An Blei gebundenes Chlor: 0.3527 g Sbst.: 0.2445 g AgCl. — Chlor nach Carius: 0.1020 g Sbst.: 0.1035 g AgCl. — 0.0995 g Sbst.: 0.0720 g $PbSO_4$. — 0.2496 g Sbst.: 0.1816 g $PbSO_4$ (nach Carius).

$C_7H_{15}Cl_3Pb$ (412.6). Ber. C 20.36, H 3.67, Cl (an Pb gebd.) 17.19,
Gef. » 20.23, » 3.56, » (» » ») 17.15,
Ber. Cl (nach Carius) 25.78, Pb 50.19.
Gef. » (» ») 25.10, » 49.43, 49.70.

Einwirkung von Magnesium auf Triäthyl-ε-bromamyl-blei.

1 g Magnesiumpulver wurde mit 5 ccm Äther und 0.5 g Äthylbromid übergossen und eine Viertelstunde lang gekocht. Darauf wurde der Äther abgegossen, das Pulver 3-mal mit absolutem Äther dekantiert und sofort mit 10 g Triäthyl-ε-bromamyl-blei in 30 ccm absolutem Äther übergossen. Es setzte eine lebhafte Reaktion ein, nach deren Beendigung noch 2 Stunden gekocht wurde. Die klare, fast farblose Ätherlösung wurde sorgfältig abdekantiert und vorsichtig mit Wasser zersetzt. Aus der wäßrigen Schicht wurden 2.26 g Magnesiumpyrophosphat erhalten, entsprechend 0.49 g Magnesium (ber. 0.54 g, wenn alles Ausgangsmaterial in die einfache Magnesiumverbindung übergeführt worden wäre).

Die Ätherlösung wurde über Chlorcalcium abdestilliert und der farblose, ölige Rückstand unter vermindertem Druck destilliert. Unter 15 mm Druck gingen, 2 g hochsiedenden Rückstand hinterlassend, zwischen 115° und 130° 4.5 g schon fast reines Triäthyl-*n*-amyl-blei über, die bei nochmaliger Destillation 3.6 g von 120—122° siedendes Reinprodukt ergaben, das in jeder Hinsicht mit dem unten beschriebenen Triäthyl-*n*-amyl-blei identisch war. Wir zweifeln nicht, daß sich beim Verarbeiten großer Mengen die Ausbeuten noch steigern lassen werden.

Farbloses Öl von schwachem, unangenehmem Geruch.

0.1905 g Sbst.: 0.2523 g CO_2, 0.1234 g H_2O. — 0.6101 g Sbst.: 0.5023 g $PbSO_4$.

$C_{11}H_{26}Pb$ (365.31). Ber. C 36.13, H 7.18, Pb 56.69.
Gef. » 36.12, » 7.25, » 56.24.

0.2636 g Sbst. in 17.6 g C_6H_6: 0.212° Gefrierpunktserniedrigung.
Mol.-Gew. Ber. 365. Gef. 360.

$Sdp._{15 mm} = 121°$ (unkorr.). — d_4^{20} (vac.) = 1.4815. — $n_D^{20} = 1.5095$. — $n_F - n_C = 0.01604$.

Triäthyl-*n*-amyl-blei, $(C_2H_5)_3Pb$-*n*-C_5H_{11}.

Das *n*-Amylbromid wurde aus Propylmagnesiumchlorid über *n*-Butylalkohol, *n*-Butyl-magnesiumbromid und *n*-Amylalkohol dargestellt, wobei sich zur Verlängerung der Kette das Einleiten von gasförmigem Formaldehyd als besonders zweckmäßig erwies. Aus 200 g Propylchlorid wurden 20 g analysenreines *n*-Amylbromid erhalten. Die neuere Darstellung aus α,ε-Dibrom-pentan ist viel kostspieliger, ohne erheblich bessere Ausbeuten zu liefern.

In die Magnesiumverbindung aus 20 g *n*-Amylbromid in 200 ccm absolutem Äther wurden 25 g Triäthyl-bleibromid unter Schütteln eingetragen, die unter lebhafter Reaktion sofort in Lösung gingen.

Gegen Ende des Eintragens trat Schichtenbildung ein. Nach einstündigem Erwärmen im Wasserbad wurde unter Eiskühlung mit Wasser zersetzt, die Schichten ohne Ansäuern getrennt, der Äther über Chlorcalcium abdestilliert und das zurückbleibende, fast farblose Öl unter 15 mm Druck im Wasserstoffstrom fraktioniert. Nach etwas Vorlauf stieg das Thermometer rasch auf 120°, und man destillierte bis 122° reines Triäthyl-*n*-amyl-blei, das bei nochmaliger Destillation fast vollständig beim richtigen $Sdp._{15\,mm}$ 121° als völlig farbloses Öl überging.

0.3341 g Sbst.: 0.4406 g CO_2, 0.2168 g H_2O. — 0.3038 g Sbst.: 0.2501 g $PbSO_4$.

$C_{11}H_{26}Pb$ (365.31). Ber. C 36.13, H 7.18, Pb 56.69.
Gef. » 35.97, » 7.26, » 56.24.

$Sdp._{15\,mm}$ = 121° (unkorr.). — d_4^{20} (vac.) = 1.4823. — n_D^{20} = 1.5097. — $n_F - n_C$ = 0.01608.

---

286. H. Stoltzenberg: Die Farbstoffe der Melasse und Entzuckerungsschlempe (II.).

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 23. Oktober 1916.)

Nach der Gewinnung des Farbstoffes $C_{20}H_{24}N_2O_9$ und einer hygroskopischen Säure aus der Bleiessigfällung des alkoholunlöslichen Teiles von Melasseschlempe war ein brauner Sirup von sehr bitterem, adstringierendem Geschmack hinterblieben[1]). Nachdem die benzoylierbaren Substanzen aus ihm entfernt waren, gelang die Gewinnung des bitteren Stoffes in Gestalt einer braun gefärbten, lackartigen, tief schmelzenden Säure von der Zusammensetzung $C_{34}H_{40}N_2O_{15}$ in beträchtlicher Menge, deren eigenartige Löslichkeits- und Konsistenzverhältnisse die Melasse zu einem geschätzten Bindemittel für Stiefelwichshersteller, Former und Keramiker machen dürften.

Reinigung des Sirups durch Benzoylieren.

70 g des bitter schmeckenden Sirups wurden in 400 ccm Wasser gelöst, mit Natronlauge versetzt und unter guter Kühlung nach und nach mit 30 g Benzoylchlorid geschüttelt. Von der lehmgelben, harzigen Masse, die sich oben abschied, wurde abfiltriert (Faltenfilter), das dunkelbraune Filtrat mit Schwefelsäure angesäuert und der braune,

1) B. 49, 2021 [1916].

flockige Niederschlag abfiltriert. (15 g nach dem Trocknen auf Ton.) Er bestand der Hauptmenge nach aus Benzoesäure, die ihm leicht durch Kneten mit Benzol entzogen werden konnte. Die letzte Fraktion der so gewonnenen Benzoesäure enthielt einen unangenehm isonitrilartig riechenden Stoff. Als benzolunlöslich hinterblieb ein zäher, braunschwarzer Kloß, von dem nur ein Teil in absolutem Alkohol löslich war. Der alkoholunlösliche Teil wies dieselben Löslichkeitsverhältnisse auf wie der Farbkörper, und die Zusammensetzung des aus Eisessig-Wasser umgelösten Körpers bestätigte, daß wieder der Farbstoff $C_{20}H_{24}N_2O_9$ vorlag.

0.111 g Sbst: 0.2275 g CO_2, 0.0541 g H_2O.

$C_{20}H_{24}N_2O_9$. Ber. C 55.01, H 5.54.
Gef. » 55.90, » 5.45.

Der alkohollösliche Teil der Benzoylate wurde zum Sirup eingedampft und mehrmals mit Benzol durchgerührt, um Reste von Benzoesäure zu entfernen. Nach dem Forttreiben des Benzols wurde er in Eisessig gelöst und durch Zusatz von Wasser in zwei Teilen gefällt. Insgesamt wurden 0.4 g als schwarzglänzender, spröder Lack gewonnen.

1. Fällung: 0.1011 g Sbst.: 0.2155 g CO_2, 0.0516 g H_2O (0.0007 g Asche).
Gef. C 58.13, H 5.71.

2. Fällung: 0.1103 g Sbst.: 0.2361 g CO_2, 0,0548 g H_2O. — 0.1424 g Sbst.: 6.4 ccm N (20°, 755 mm).
Gef. C 58.40, H 5.56, N 5.18.

Trotzdem die Prozentzahlen von denen des Monobenzoylates des Farbstoffs $C_{20}H_{24}N_2O_9$, die für $C_{27}H_{28}N_2O_{10}$ 55.98% C 5.22% H und 5.18% N verlangen, beträchtlich abweichen, glaube ich, daß ein solches — vom Farbstoff verunreinigt — vorliegt, weil die Löslichkeiten des neuen Körpers fast die nämlichen sind wie die des reinen Farbstoffes, nur mit der Einschränkung, daß er sich in den wasserfreien Lösungsmitteln beträchtlich leichter löst.

Das tiefrotbraun gefärbte Filtrat dieses Monobenzoylates schmeckte nach dem Vertreiben des Eisessigs und nochmaligem Durchrühren mit Benzol sehr bitter. Es enthielt wahrscheinlich einen Teil der eingangs erwähnten, bitter schmeckenden Säure, der von den Benzoylaten mitgerissen war.

Gewinnung der Säure $C_{34}H_{40}N_2O_{15}$.

Das benzoesäure- und benzoylat-freie Filtrat wurde mehrmals in einer Schale eingedampft, um Spuren von Benzoesäure zu entfernen. Es hatte eine klare tiefgelbe Farbe, die erkennen ließ, daß alle braunen

Farbstoffe durch das Benzoylieren entfernt waren. Beim Erkalten schied die eingeengte Lösung neben Glaubersalz-Krystallen ein braunschwarzes Öl aus, das nach dem Trocknen einen harten, schwarzen Lack darstellte. Der Lack schmolz auf Quecksilber bei 60.5—61° zu Harztropfen zusammen. Der Körper erwies sich als unlöslich in Benzol, aber löslich in absolutem Alkohol. Er war in kaltem Wasser schwer löslich, floß aber beim Anfeuchten zu harzartigen Tropfen zusammen, die beim Erwärmen wie Fettaugen an der Oberfläche schwammen und sich in viel Wasser mit gelber Farbe lösten. Die Dämpfe besaßen einen an Harze erinnernden Geruch. Der Geschmack der wäßrigen Lösung war außerordentlich bitter. Die Säure erwies sich als schwefelsäure- und aschefrei, hielt aber Chlor und einen schwerer in Wasser löslichen Körper mit 63.64 % C und 5.81 % H hartnäckig fest. Es ist zweifellos, daß Spuren dieses harzartigen Körpers noch in der zur Analyse mehrfach gereinigten Säure enthalten waren und die Kohlenstoff- und Wasserstoffwerte um ein Geringes erhöhten, sowie die Acidität herabsetzten. Der Chlorgehalt konnte durch Umlösen aus Wasser völlig entfernt werden.

0.1661 g Sbst.: 0.3481 g CO_2, 0.0820 g H_2O (0.0006 g Asche). — 0.1626 g Sbst.: 5.35 ccm N (17°, 755 mm).

$C_{34}H_{40}N_2O_{15}$. Ber. C 56.96, H 5.63, N 3.9.
Gef. C 57.16, H 5.52, N 3.8.

Acidität: 0.2047 g Sbst. neutr. 9.59 ccm $^1/_{10}$-*n*. KOH.

Bei Annahme einer vierbasischen Säure wären 11.43 ccm $^1/_{10}$-*n*. KOH erforderlich gewesen.

Die Säure lieferte kein krystallisierendes Hydrochlorid oder Chloroplatinat. Das zunächst krystallinisch ausfallende, gelbe Aurochlorat zersetzte sich nach kurzer Zeit unter Hinterlassung von metallischem Gold.

Der von den benzoylierbaren Körpern und der Säure $C_{34}H_{40}N_2O_{15}$ befreite Ablauf schmeckte nicht mehr bitter. Er glich im Geschmack einem salzhaltigen Hydrolysat von Eiweißkörpern.

287. Alfred Schaarschmidt: Zur Kenntnis der Anthrachinon-1-diazoniumhalogenide.

[Technisch-chemisches Institut der Kgl. Techn. Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 25. Oktober 1916.)

Diazoniumsalze der Anthrachinonreihe sind mit Rücksicht auf die geringe Basizität der Amino-anthrachinone und die dadurch bedingte leichte Dissoziationsfähigkeit ihrer Salze meist in konzentrierter Schwefelsäure dargestellt und als Zwischenprodukte in Form ihrer sauren Sulfate abgeschieden worden. Anthrachinon-1-diazoniumchlorid ist zuerst von den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. bei der Darstellung von 1-Chlor-anthrachinon als Zwischenprodukt dargestellt, aber nicht in trocknem Zustande isoliert worden[1]). Ferner ist u. a. von Wedekind & Co.[2]) vor kurzem ein Verfahren zur Diazotierung von Amino-anthrachinonen mit molekularen Mengen von Salzsäure und Natriumnitrit beschrieben worden.

Bei der Darstellung von reinem Anthrachinon-1-diazoniumchlorid wurde nun die Beobachtung gemacht, daß sich die wäßrige Lösung dieses Körpers, verglichen mit den Lösungen anderer Diazoniumverbindungen, durch eine außerordentliche Beständigkeit auszeichnet. Man kann sie aufkochen, ohne daß wesentliche Mengen zur Oxyverbindung verseift werden.

Zur Darstellung des 1-Diazoniumchlorids kann man beispielsweise wie folgt verfahren: 1-Amino-anthrachinon wird in üblicher Weise durch Lösen in konzentrierter Schwefelsäure und Eingießen dieser Lösung in Wasser in feinverteilte Form gebracht. Die säurefrei gewaschene Paste wird dann mit soviel rauchender Salzsäure angerührt, bis das rote Amino-anthrachinon in das grauweiße Hydrochlorid übergegangen ist. Darauf diazotiert man mit der nötigen Menge Natriumnitrit bei einer Temperatur von 30—40°, wobei man die Natriumnitritlösung unter der Flüssigkeit einfließen läßt. Das entstandene Diazoniumchlorid wird über Glaswolle abgesaugt, sobald beim Verdünnen einer Probe mit Wasser kein rotes Amino-anthrachinon mehr ausfällt. Das rohe Diazoniumchlorid wird nun in die etwa 15-fache Menge ca. 85—90° heißen Wassers eingetragen, die Lösung filtriert und langsam mit gesättigter Kochsalzlösung versetzt, bis Abscheidung von Diazoniumchlorid stattfindet. Man stellt in Eis und erhält das Chlorid in prachtvoll glänzenden, schwach bräunlichgelb gefärbten Plättchen, die abgesaugt und mit eiskaltem Alkohol und Äther gewaschen werden. Man kann auch die heiße Lösung des Diazonium-

---

[1]) D. R.-P. 131538. [2]) P. A. W. 39840, R. Wedekind & Co.

chlorids erst rasch abkühlen und solange noch keine Abscheidung stattfindet, nötigenfalls nach nochmaliger Filtration geringer Mengen ausgeschiedener Zersetzungsprodukte, mit Kochsalzlösung versetzen. Das Anthrachinon-1-diazoniumchlorid bildet sehr leicht übersättigte Lösungen, die jedoch nach Zufügung von wenig Kochsalzlösung sofort Krystalle ausscheiden. Die erhaltenen Krystalle lassen sich im Exsiccator tagelang unverändert aufbewahren. Erst nach wochenlangem Stehen tritt eine allmähliche Zersetzung ein, wobei die Krystalle ihrenGlanz verlieren und in eine schwammige Masse übergehen, die noch näher untersucht werden soll.

0.1489 g Sbst.: 0.0753 g AgCl.

$C_{14}H_7O_2N_2Cl$ (270.5). Ber. Cl 13.13. Gef. Cl 12.51.

Das Anthrachinon-1-diazoniumbromid erhält man durch Versetzen der wäßrigen Lösung des Chlorides mit Bromkalilösung. Es ist schwerer löslich als das Chlorid und krystallisiert aus der wäßrigen Lösung in prachtvollen goldgelben Krystallen aus.

0.0814 g Sbst.: 5.8 ccm N (21.5°, 765 mm).

$C_{14}H_7O_2N_2Br$ (315). Ber. N 8.91. Gef. N 8.31.

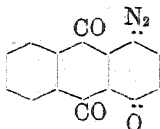
Das Anthrachinon-1-diazoniumbromid zeichnet sich durch eine große Beständigkeit aus und kann wochenlang im Exsiccator unzersetzt aufbewahrt werden.

Die beim Anthrachinon-1-diazoniumchlorid beobachtete große Beständigkeit ist noch gesteigert beim 4-Chlor-anthrachinon-1-diazoniumchlorid. Die Darstellung dieser Diazoniumverbindung geht auffallend leicht vonstatten, wenn man zur Suspension des 4-Chlor-1-amino-anthrachinon-Hydrochlorids in Salzsäure 1 Molekül Natriumnitrit, in Wasser gelöst, hinzufügt. Das Hydrochlorid geht dabei als Diazoniumsalz in Lösung und kann aus der Lösung durch Aussalzen nicht abgeschieden werden, da es in Wasser leicht löslich ist. Es wurde daher zur Darstellung des festen Körpers folgender Weg eingeschlagen:

1 Tl. 1-Amino-4-chlor-anthrachinon wurde in Eisessig suspendiert und durch Zugabe von 1 Tl. Salzsäure unter Aufkochen in das Hydrochlorid übergeführt. Darauf wurde mit 1 Tl. Amylnitrit versetzt, wobei das Amino-anthrachinon-Hydrochlorid in Lösung geht. Die Diazoniumsalzlösung wurde jetzt filtriert und das Filtrat langsam mit Äther versetzt. Das 4-Chlor-anthrachinon-1-diazoniumchlorid scheidet sich dabei in schönen Kryställchen aus. Es wird abgesaugt und mit Äther gewaschen. Im Exsiccator und vor Licht geschützt hält es sich monatelang unzersetzt. Es kann, da es in Wasser schon in der Kälte leicht löslich ist, jeweils vor der Verwendung durch Filtration leicht von kleinen Mengen von Zersetzungsprodukten getrennt werden.

Das 4-Chlor-anthrachinon-1-diazoniumchlorid wird, wie hier anschließend mitgeteilt werden soll, beim Erwärmen seiner wäßrigen Lösung, der man zum Abstumpfen der Salzsäure Natriumacetat zugesetzt hat, bereits bei etwa 40—50° in einen chlorfreien, in prachtvollen bräunlichroten Nadeln aus der Lösung auskrystallisierenden Körper übergeführt. Es dürfte sich um das Diazid des 1.4-Anthradichinons der Formel:

CO N_2

CO O

handeln. Unsere Analysenwerte ergaben einen Gehalt von I.: 10.77 % N und II.: 10.06 % N, während das Chinondiazid einen Stickstoffgehalt von 11.23 % besitzt. Da die Analyse mit einem einige Tage alten Präparat ausgeführt wurde, so ist es nicht unmöglich, daß der zu geringe Stickstoffwert auf eine Zersetzung des Präparates zurückgeführt werden muß. Wir beabsichtigen, das Produkt noch näher zu untersuchen.

Das 4-Chlor-anthrachinon-1-diazoniumchlorid liefert beim Versetzen seiner wäßrigen Lösung mit Bromkaliumlösung das 4-Chlor-anthrachinondiazoniumbromid. Es ist schwerer löslich als das Chlorid und krystallisiert in prachtvollen Nadeln von goldgelber Farbe.

0.1562 g Sbst.: 10.25 ccm N (21.5°, 762 mm).

$C_{14}H_6O_2N_2ClBr$ (349). Ber. N 8.04. Gef. N 8.24.

Das 2-Brom-1-amino-anthrachinon liefert beim Diazotieren nach der bereits oben angewandten Hantzsch-Jochemschen Methode[1]) in Eisessig mit Amylnitrit keine Diazoverbindung, sondern einen gelben, in Wasser unlöslichen Körper, der offenbar die Nitrosoverbindung des 2-Brom-1-amino-anthrachinons vorstellt. Die Bildung dieses Körpers dürfte darauf zurückzuführen sein, daß das Hydrochlorid des 2-Brom-1-amino-anthrachinons in Eisessig sehr leicht dissoziiert.

Leicht gelingt dagegen die Überführung des 1.4-Diamino-anthrachinons in das Anthrachinon-1.4-bis-diazoniumchlorid nach Hantzsch-Jochem in Eisessig mittels Amylnitrits. Das gebildete Bis-diazoniumchlorid scheidet sich aus der Eisessiglösung krystallinisch aus und wurde mit Äther gewaschen und getrocknet. Es krystallisiert in büschelförmig angeordneten Nadeln von hellbräunlichroter Farbe. In Wasser ist es in der Wärme sehr leicht löslich. Zur Reinigung löst man das Rohprodukt in Wasser von ca. 80° unter Zusatz von etwas Kochsalzlösung, kühlt dann rasch ab und filtriert, solange

[1]) B. 34, 3337 [1901].

keine Abscheidung erfolgt. Aus dem Filtrat scheidet sich das Bis-diazoniumchlorid beim Stehen in schönen Nadeln aus.

0.2020 g Sbst.: 28.4 ccm N (18.5°, 773.5 mm).

$C_{14}H_6O_2N_2Cl_2$ (333). Ber. N 16.86. Gef. N 16.80.

Nach den in Obigem bei der Darstellung der Anthrachinon-1-diazoniumsalze angegebenen Methoden werden auch die Anthrachinon-2-diazoniumsalze leicht erhalten. Sie sind unbeständiger und werden beim Kochen der wäßrigen Lösungen leichter zu Oxy-anthrachinonen verseift als die entsprechenden 1-Verbindungen. Das Anthrachinon-2-diazoniumchlorid ist von Kaufler[1]) nach der Hantzsch-Jochemschen Methode bereits früher dargestellt worden.

Die beiden Verbindungsreihen, die Anthrachinon-1- und -2-diazoniumsalze, unterscheiden sich charakteristisch durch ihr Verhalten bei der Sandmeyerschen Reaktion. Die 1-Derivate geben in der Regel ohne Schwierigkeiten und in guter Ausbeute alle typischen Umsetzungen nach Sandmeyer, während bei den 2-Isomeren diese Reaktion nur schwierig und mit sehr geringer Ausbeute durchführbar ist.

Hrn. Max Thiele spreche ich für seine eifrige Mithilfe meinen besten Dank aus.

---

288. O. Kym und S. Jurkowski: Zur Kenntnis einiger α-Styryl-benzimidazole und deren Azofarbstoff-Derivate.

(Eingegangen am 9. Oktober 1916.)

In einer Reihe von Untersuchungen hat der eine von uns[2]) den Einfluß der verschiedenen Stellung der Aminogruppen in den Azofarbstoff-Derivaten der α-Phenylamino-benzoxazole, -benzthiazole und -benzimidazole auf die Intensität der Farbe und auf die Affinität dieser Farbstoffe zur Baumwollfaser zu ermitteln versucht.

Dabei hatte sich ergeben, daß eine im α-Phenylkern in der *para*-Stellung befindliche Aminogruppe den entsprechenden Azofarbstoff-Derivaten eine etwas — allerdings nicht erheblich — stärkere Farbkraft verleiht, als wenn sich diese Gruppe im eigentlichen Benzimidazolkern in *para*-Stellung befindet. Es zeigte sich dies übereinstimmend bei den Derivaten des α-Phenyl-benzoxazols, -benzthiazols und -benzimidazols.

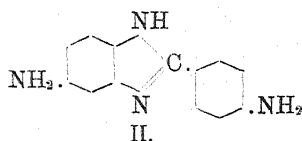
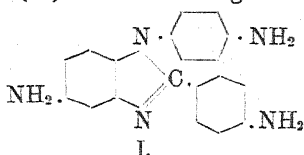
---

1) B. **37**, 62 [1904].

2) O. Kym, B. **32**, 1427, 2178 [1899]; **33**, 2847, 3532 [1900].

Versuche, durch Einführung einer dritten, *para*-ständigen Aminogruppe in die Iminogruppe der α-Phenyl-benzimidazole eine weitere Vertiefung der Farbe herbeizuführen, führten zu dem überraschenden Ergebnis, daß hierdurch die Farbkraft nicht nur nicht verstärkt, vielmehr ganz bedeutend abgeschwächt wird [1]. In der Tat haben die Azofarbstoff-Derivate der nebenstehenden Triaminobase (I.) nur ungefähr die Farbstärke der Monoamino-benzimidazole, die weit weniger farbkräftig sind als die Diamino-Derivate [2]. So liefert die Diaminobase (II.) weit blaustichigere Farbstoffe als die Triaminobase (I).

NH_2. N·C_6H_4·NH_2 C. NH_2 N — I.

NH NH_2. C. N .NH_2 — II.

Durch die Substitution der Iminogruppe geht die Tiefe der Farbe wieder verloren, und die substituierte Iminogruppe verhält sich somit in Bezug auf die Farbwirkung ganz analog dem Sauerstoff und Schwefel in den Benzoxazolen und Benzthiazolen — dagegen nicht analog der Iminogruppe in den Benzimidazolen. Hieraus geht hervor, daß in diesen Azofarbstoffen die Gegenwart der unsubstituierten Iminogruppe unerläßlich ist zur Erzielung tiefer Farbtöne.

Versuche, durch Verdoppelung des Oxazol- oder Imidazol-Ringes eine Farbvertiefung in den entsprechenden Farbstoff-Derivaten zu erzielen, hatten nicht den gewünschten Erfolg; vielmehr zeigte sich auch hier eine ganz deutliche Abschwächung in der Intensität der entsprechenden Azofarbstoff-Derivate [3].

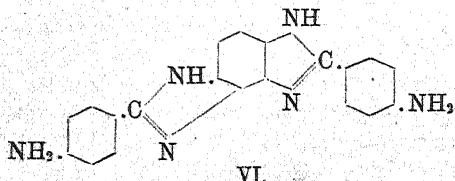
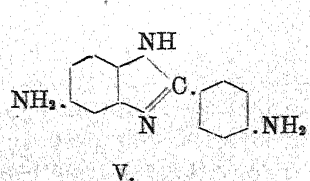
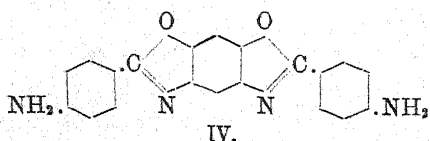
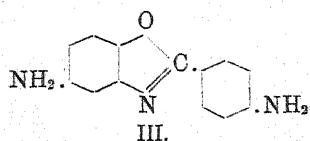
So ist das Mono-oxazol (III.) in seinen Derivaten farbkräftiger als das Di-oxazol (IV.), und das Mono-imidazol (V.) liefert farbkräftigere Derivate als das Di-imidazol (VI.).

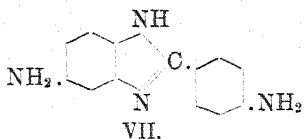
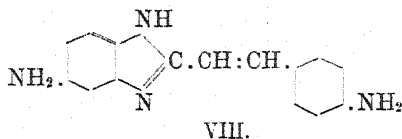
O NH_2. C. N .NH_2 — III.

O O NH_2. .C C. N N .NH_2 — IV.

NH NH_2. C. N .NH_2 — V.

NH NH. C. .C N N NH_2. .NH_2 — VI.

---

[1] B. **37**, 1070 [1904]. [2] Muttelet, C. **1898**, II, 580.
[3] Kym und Kowarsky, B. **44**, 2919 [1911].

In der vorliegenden Untersuchung ist es nun gelungen, durch Einführung der α-Styrylgruppe in die Benzimidazole an Stelle der α-Phenylgruppe in den entsprechenden Azofarbstoff-Derivaten bedeutend vertiefte Farbtöne zu erzielen; gleichzeitig zeigen diese Farbstoffe verstärkte Affinität zur Baumwollfaser. So ist z. B. der Farbstoff aus diazotierter α-Phenyl-benzimidazolbase (gekuppelt mit Amino-naphthol-disulfosäure H) ein stumpfes Blauviolett, derjenige der entsprechenden α-Styrylbase dagegen ist leuchtend dunkelviolett:

$NH_2.C_6H_3<^{NH}_{N}>C.C_6H_4.NH_2$ (VII.) liefert stumpfes Blauviolett

$NH_2.C_6H_3<^{NH}_{N}>C.CH:CH.C_6H_4.NH_2$ (VIII.) liefert viel tieferes, feuriges Blauviolett.

Dieser farbvertiefende Einfluß zeigt sich nicht nur bei den Azofarbstoff-Derivaten, sondern schon bei den entsprechenden Aminobasen. Während Diamino-benzimidazol in reinstem Zustande weiß ist [1]), ist die entsprechende Styrylbase (VIII.) leuchtend gelb gefärbt (die Monoamino-styrylbase ist ebenfalls gelb).

Die ätherischen oder alkoholischen Lösungen dieser Amino-styryl-benzimidazolbasen zeigen alle intensiv lichtgrüne Fluorescenz, während die Amino-phenylbenzimidazole prächtig blauviolett fluorescieren [2]). Indessen wird diese lichtgrüne Fluorescenz nur hervorgerufen durch die intensiv gelbe Grundfarbe der Lösung der Styrylbasen, denn bei sehr starker Verdünnung, bei der die gelbe Grundfarbe der Lösung nicht mehr zur Geltung kommt, geht die anfänglich lichtgrüne Fluorescenz in die violettblaue Fluorescenz über, die alle α-Phenyl-amino-benzimidazole, -benzoxazole und -benzthiazole zeigen [3]).

Da die Azofarbstoff-Derivate der α-Styryl-benzimidazole so starke Affinität zur Baumwollfazer zeigten, sind wir noch einen Schritt weiter gegangen und haben auch untersucht, ob nicht die betreffenden Aminobasen — und noch weiter zurückgreifend auch die entsprechenden Nitrokörper — schon eine Affinität zur Baumwollfaser besitzen. Es hat sich nun gezeigt, daß eine solche Affinität schon hier deutlich vorhanden ist. Bei den Mononitro- und Monoamino-Derivaten ist diese Affinität allerdings nur ziemlich schwach ausgeprägt. Sie färben Baumwolle in einprozentiger Lösung blaßgelb resp. citronengelb; dagegen ist sie stark bei den Dinitro- und Diamino-Derivaten. Diese färben Baumwolle in einprozentiger, ganz schwach

---

[1]) Gewöhnlich wird das Diamino-benzimidazol bei langsamem Auskrystallisieren in leicht bräunlich gefärbten Nadeln erhalten.

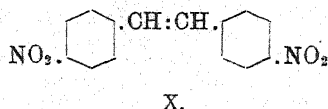
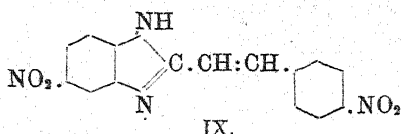
[2]) B. 32, 2180 [1899]. [3]) B. 37, 1072 [1904].

alkalischer Lösung intensiv chromgelb resp. nahezu orangegelb. Aviviert man die mit der Mononitroverbindung gefärbte Baumwolle mit verdünnter Soda, so färbt sie sich tiefgelb, die mit der Dinitroverbindung gefärbte Baumwolle färbt sich orange. Es bilden sich dabei zweifellos auf der Faser die schwer löslichen und tiefgefärbten Natriumsalze dieser Verbindungen, die im experimentellen Teil näher beschrieben sind. Durch Spülen mit viel Wasser wird die hellere, ursprüngliche Farbe wieder hergestellt.

Die Ausfärbungen der Mono- und Diamino-styrylbase lassen sich auch auf der Faser diazotieren und beliebig mit Naphtholen oder Naphtholsulfosäuren verkuppeln. (Doch sind die so erzielten Färbungen bei weitem nicht so stark, wie wenn direkt mit den entsprechenden Azofarbstoffen gefärbt wird.)

Es zeigt sich hier somit des deutlichsten, sowohl bei den Nitro- wie bei den Aminoverbinduugen, der Einfluß des die Affinität zur Baumwollfaser bedingenden charakteristischen Imidazolringes, der noch bedeutend verstärkt wird durch die vorhandene Äthylenbindung. Während reine Nitrofarbstoffe sonst keine Verwandtschaft zur Baumwollfaser zeigen, wird diese durch die α-Styryl-nitro-benzimidazole ohne Anwendung von Beizen direkt gefärbt — besonders, wenn zwei Nitrogruppen vorhanden sind. Vergleichen wir den Bau unserer Base mit dem Grundkörper der schon lange bekannten substantiven Stilbenfarbstoffe [1]), dem *p,p'*-Dinitro-stilben, so fällt die Ähnlichkeit der beiden Körper (IX. und X.) sofort in die Augen.

$NO_2.C_6H_3<^{NH}_{N}>C.CH:CH.C_6H_4.NO_2$ IX.

$NO_2.C_6H_4.CH:CH.C_6H_4.NO_2$ X.

In unserem neuen Nitrokörper findet sich die Stilbengruppe gewissermaßen verschmolzen mit dem Benzimidazolkern. Da nun allen Azofarbstoff-Derivaten der Benzimidazole substantive Eigenschaften zukommen [2]), andererseits auch die Azofarbstoff-Derivate des *p,p'*-Diamino-stilbens, wie auch schon das sulfurierte Azoxy-stilben, das Sonnengelb [3]), substantiv sind, so ist die starke Affinität unserer Farbstoffe zur Baumwollfaser leicht erklärlich. Sie entspricht der Verschmelzung der beiden verschiedenen substantiven Grundkörper zu einem einzigen, neuen Molekül.

---

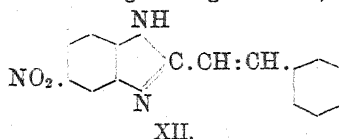
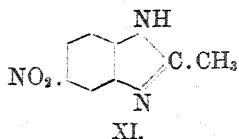
[1]) Schultze, II, 268.

[2]) Lellmann und Hailer, B. **26**, 2759 [1893]; Schuster und Pinnow, B. **29**, 1055 [1896]; Gallinek, B. **30**, 1909 [1897]; O. Kym, B. **44**, 2919 [1911]; **45**, 3239 [1912].

[3]) Schultze, II, 64.

Schließlich haben wir noch einige Kondensationen der reaktionsfähigen Methylgruppe in unserem α-Methyl-*m*-nitro-benzimidazol (XI.) mit verschieden substituierten Aldehyden und einigen anderen reaktionsfähigen Verbindungen vorgenommen, um den

$$NO_2.C_6H_3\langle{}^{NH}_{N}\rangle C.CH_3 \qquad NO_2.C_6H_3\langle{}^{NH}_{N}\rangle C.CH:CH.C_6H_5$$

XI. XII.

Einfluß der verschiedenen Substituenten auf die Farbe der Kondensationsprodukte — in der Hauptsache substituierte α-Styrylderivate — zu ermitteln. Es hat sich hier gezeigt, daß in allen diesen Kondensationsprodukten die ursprünglich gelbe Farbe unseres Grundkörpers, des α-Styryl-*m*-nitro-benzimidazols (XII.), vertieft wird, und zwar durch die Nitrogruppe zu intensiv gelb, durch die Hydroxylgruppe zu orangerot, durch zwei *ortho*-ständige Hydroxylgruppen zu braungelb und durch die Hydroxyl-Oxymethylgruppe (1 : 2) zu orange. Die Farbvertiefung, die durch die einzelnen Substituenten hervorgerufen wird, ist zwar stets eine deutliche, doch bewegt sie sich nur in den Grenzen von gelb bis orangerot. Alle diese Kondensationsprodukte lösen sich in Alkali unter Salzbildung mit tief gelb- bis braunroter Farbe.

Außer mit Derivaten des Benzaldehyds haben wir unsere reaktionsfähige Methylgruppe noch mit einigen die Ketongruppe enthaltenden Körpern kondensiert, in der Hoffnung, auf diese Weise eventuell intensiver gefärbte Kondensationsprodukte zu erhalten. So haben wir mit Isatin ein rotes, normal zusammengesetztes Kondensationsprodukt erhalten. Mit Phenanthrenchinon dagegen erhielten wir ein auffallenderweise grün gefärbtes Produkt, dessen Analysenzahlen zwar unter sich stimmten, jedoch keineswegs einem normal zusammengesetzten Kondensationsprodukt entsprachen. Wir hatten hier allerdings auch nur einen Körper von höchstens roter Farbe zu erhalten gehofft. Offenbar ist die Reaktion hier in anderer, komplizierter Weise verlaufen. Wir stellen daher eine Formel für das grüne Reaktionsprodukt nicht auf.

Experimentelles.

p-Nitro-*N*,*N'*-dicinnamoyl-*o*-phenylendiamin, $NO_2.C_6H_3(NH.CO.CH:CH.C_6H_5)_2$.

2 g *p*-Nitro-*o*-phenylendiamin[1]) werden in Pyridin gelöst, mit einer Lösung von 4 g Cinnamoylchlorid in wenig Benzol ver-

[1]) Heim, B. 21, 2304 [1888]; Gottlieb, A. 85, 27.

setzt und die Mischung eine Stunde im Ölbad auf 120° erhitzt. Es bildet sich eine dunkelgelbe Lösung, die nach dem Abdunsten des Lösungsmittels als gelber Sirup zurückbleibt, der dann beim Verreiben mit Wasser krystallinisch erstarrt. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus heißem Eisessig unter Zugabe von Wasser erhält man silberweiße, voluminöse Nädelchen vom Schmp. 250—251°.

0.1036 g Sbst.: 0.2644 g CO_2, 0.0432 g H_2O.

$C_{24}H_{19}N_3O_4$. Ber. C 69.73, H 4.60.
Gef. » 69.60, » 4.63.

Das Dicinnamoylderivat ist schwer löslich in heißem Alkohol, leicht löslich in heißem Eisessig. Mit kalter Natronlauge verändert sich der Körper nicht, bei längerem Kochen damit geht er mit gelber Farbe in Lösung, offenbar unter Bildung des Anhydroderivates.

α-Styryl-*m*-nitro-benzimidazol (Formel XII).

Zur Bildung des Anhydroringes unter gleichzeitiger Abspaltung von Zimtsäure wird das Dicinnamoylderivat am einfachsten mit alkoholischer Natronlauge behandelt.

1 g Nitro-dicinnamoyl-*o*-phenylendiamin wird mit etwa 20 ccm Alkohol und 5 ccm zehnprozentiger Natronlauge drei Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die Substanz geht mit tiefgelber Farbe in Lösung; sobald bei starkem Verdünnen mit kaltem Wasser sich nichts mehr abscheidet, ist die Substanz in das Anhydroderivat übergegangen, das als gelbes Natriumsalz gelöst bleibt. Es wird dann mit verdünnter Salzsäure versetzt, wobei sich sogleich ein weißer Niederschlag abscheidet, das salzsaure Salz der Nitro-anhydrobase. Man löst in Pyridin und gibt heißes Wasser zu bis zur beginnenden Trübung; beim Erkalten scheiden sich dann goldgelbe, glänzende Nadeln aus. Der Schmelzpunkt des neuen Körpers ist nicht scharf: er liegt zwischen 90° und 95° und hängt zum Teil ab von der Art des Erhitzens. Wie viele Anhydrobasen, enthält der Körper Krystallflüssigkeit und schmilzt in dieser [1]. Daher der auffällig niedrige Schmelzpunkt.

0.1206 g Sbst. (bei 150° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet): 0.2990 g CO_2, 0.0479 g H_2O.

$C_{15}H_{11}N_3O_2$. Ber. C 67.82, H 4.15.
Gef. » 67.61, » 4.41.

Der Anhydrokörper ist unlöslich in kaltem Wasser; in heißem schmilzt er zu einem gelben Öl. In Alkohol ist er leicht löslich.

[1]) Nietzki, B. 20, 328 [1887]; Gallinek, B. 39, 1911 [1987].

Am besten krystallisiert erhält man ihn, wie oben angegeben, aus verdünntem Pyridin. Mit verdünnter Salzsäure bildet er ein in Wasser sehr schwer lösliches salzsaures Salz. Kalte verdünnte Natronlauge löst das Nitro-imidazol unter Salzbildung mit intensiv gelber Farbe. Gibt man zur alkoholischen Lösung starke Natronlauge im Überschuß, so scheidet sich ein ziegelrotes, in Nadeln krystallisierendes Natriumsalz ab, das bei Luftabschluß haltbar ist. (Statt mit Alkali und Alkohol läßt sich das Cinnamoylderivat auch mit 80-proz. Schwefelsäure, vermischt mit demselben Volumen Eisessig, durch einstündiges Erhitzen im Wasserbade in den Anhydrokörper überführen. Beim Erkalten krystallisiert dann das schwefelsaure Salz in weißen Krystallen aus.)

α-Styryl-*m*-amino-benzimidazol.

2 g Nitro-anhydrobase werden mit 5 g Zinn und 15 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt, zum Kochen erhitzt und zur besseren Lösung nach und nach noch 60 ccm Alkohol zugegeben. Bei längerem Kochen geht der Anhydrokörper allmählich in Lösung. (Sobald eine Probe auf Zusatz von kaltem Wasser kein salzsaures Salz mehr abscheidet, so ist die Reaktion beendet.) Auf Zugabe desselben Volumens konzentrierter Salzsäure und Abkühlen mit Eis scheidet sich dann ein gelbes, krystallinisches Zinndoppelsalz ab, das in üblicher Weise mit Schwefelwasserstoff entzinnt wird. Das Filtrat vom Schwefelzinn ist intensiv gelb gefärbt; es wird unter Eiskühlung mit Ammoniak übersättigt, wobei sich die Base als eigelber, flockiger Niederschlag abscheidet. Dieser wird in kochendem Wasser unter Zugabe einiger Tropfen verdünnter Salzsäure gelöst, die kochende Lösung mit Ammoniak eben alkalisch gemacht und heiß filtriert. Die Aminobase scheidet sich dann nach kurzer Zeit in Gestalt gelber, sandiger Krystalle ab. In reinstem Zustande ist die Base nur schwer erhältlich; am besten erhält man sie bei längerem Stehen aus ganz verdünntem Alkohol (1:8) als hellgelbe, glänzende, büschelige Nadeln, die bei etwa 90° Krystallwasser verlieren, wieder fest werden und schließlich unscharf bei 195—200° schmelzen.

0.0637 g Sbst. (bei 150° getrocknet): 0.1785 g CO_2, 0.0326 g H_2O.

$C_{15}H_{13}N_3$. Ber. C 76.69, H 5.53.

Gef. » 76.42, » 5.68.

Die neue Base ist sehr schwer löslich in heißem Wasser; spielend leicht löst sie sich in Alkohol. Die Lösung zeigt intensiv lichtgrüne Fluorescenz — ein sicheres Kennzeichen aller Amino-benzimidazole[1]). In verdünnter Salzsäure löst sich die Base leicht. Infolge der Imino-

[1]) O. Kym, B. 37, 1072 [1904].

gruppe zeigt sie auch schwach saure Eigenschaften; so löst sie sich glatt in verdünnter Natronlauge.

Statt das *p*-Nitro-*N*,*N'*-dicinnamoyl-*o*-phenylendiamin erst in das zugehörige Anhydroderivat überzuführen und dieses dann zur Aminobase zu reduzieren, kann man das Dicinnamoyl-Derivat auch direkt, unter gleichzeitiger Abspaltung von Zimtsäure, in die gewünschte Amino-anhydrobase überführen. Das Verfahren ist dasselbe, wie bei der oben beschriebenen Reduktion des Nitro-anhydrokörpers mit Zinn und Salzsäure; doch bietet es keine besonderen Vorteile.

α-Styryl-*m*-[acetyl-amino]-benzimidazol.

1 g α-Styryl-*m*-amino-benzimidazol wurde in wenig Essigsäure-anhydrid gelöst und die Lösung 10 Minuten am Rückfluß erhitzt. Dann wird mit Wasser verdünnt und unter Kühlung mit Ammoniak eben alkalisch gemacht. Dabei scheidet sich ein weißer, flockiger Niederschlag aus, der aus verdünntem kochenden Alkohol krystallisiert wird. Feine, voluminöse, weiße Kryställchen, deren Schmelzpunkt bei 283° liegt.

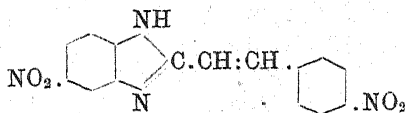
0.0879 g Sbst.: 0.2369 g CO_2, 0.0445 g H_2O.

$C_{17}H_{15}N_3O$. Ber. C 73.60, H 5.41.

Gef. » 73.50, » 5.62.

Das Acetylderivat ist leicht löslich in heißem Eisessig oder Alkohol. Die Lösung fluoresciert lichtblauviolett, im Gegensatz zum Aminoderivat, das lichtgrüne Fluorescenz zeigt. (Weil dessen Grundfarbe gelb ist.) In verdünnter Salzsäure ist das Acetylderivat unlöslich, dagegen löst es sich in fein verteiltem Zustande in kalter verdünnter Natronlauge.

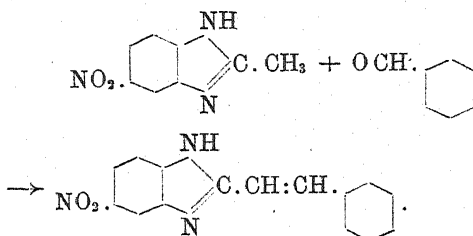
α-[*p'*-Nitro-styryl]-*m*-nitro-benzimidazol,

$$NO_2.C_6H_3<\begin{matrix}NH\\N\end{matrix}>C.CH:CH.C_6H_4.NO_2$$

Der Versuch, diesen Körper in analoger Weise darzustellen, wie das zuvor beschriebene Mononitro-cinnamoyl-Derivat, stieß auf Schwierigkeiten. Da die Reinigung des rohen *p*-Nitro-zimtsäurechlorids umständlich ist, verwandten wir direkt das rohe, durch Verschmelzen von *p*-Nitro-zimtsäure mit Phosphorpentachlorid erhaltene Chlorid. Mischt man dieses mit der berechneten Menge *p*-Nitro-*o*-phenylendiamin und erhitzt im Ölbade auf etwa 130—160°, so erhält man eine dunkel gefärbte, blasig aufgetriebene Schmelze, aus der sich durch Ausziehen mit kochendem Alkohol und Fällen

mit Wasser das Dinitro-styryl-Derivat gewinnen läßt. Ausbeute und namentlich Reinheit der so gewonnenen Substanz ließen indessen sehr zu wünschen übrig. Da wir zur Fortsetzung unserer Arbeit größerer Mengen des Dinitro-[styryl-benzimidazols] bedurften, sahen wir uns genötigt, nach einer ausgiebigeren Darstellungsweise dieses Körpers Umschau zu halten.

Nun haben Bamberger und Berlé[1]) seinerzeit gezeigt, daß sich im α-Methyl-benzimidazol die CH_3-Gruppe in ähnlicher Weise zu kondensieren vermag, wie die Methylgruppe im Chinaldin. Wir versuchten daher zunächst, das leicht zugängliche α-Methyl-*m*-nitro-benzimidazol von Heim[2]) nach der Methode von Bamberger und Berlé mit Benzaldehyd zu kondensieren, um so direkt zu den gesuchten α-Styryl-benzimidazolen zu gelangen:

$$NO_2.C_6H_3\langle{}^{NH}_{N}\rangle C.CH_3 + OCH.C_6H_5$$

$$\longrightarrow NO_2.C_6H_3\langle{}^{NH}_{N}\rangle C.CH:CH.C_6H_5.$$

Die Kondensation erfolgte denn auch leicht, und der so erhaltene Körper erwies sich als völlig identisch mit dem aus *p*-Nitro-*N*,*N'*-dicinnamoyl-*o*-phenylendiamin durch Kochen mit alkoholischer Natronlauge bereits früher erhaltenen α-Styryl-*m*-nitro-benzimidazol. Noch leichter als mit Benzaldehyd erfolgt die Kondensation mit *p*-Nitrobenzaldehyd zum entsprechenden *p*,*p'*-Dinitroderivat, das sich identisch erwies mit dem nach der bereits oben beschriebenen Methode dargestellten Dinitro-anhydrokörper.

Die Beschaffung größerer Mengen von α-Styryl-benzimidazolen macht auf diesem Wege keine Schwierigkeiten.

Zur Darstellung von α-Methyl-*m*-nitro-benzimidazol (Formel XI) haben wir das früher angewandte Verfahren[3]) noch etwas vereinfachen können: 2 g *p*-Nitro-*o*-phenylendiamin wurden mit Essigsäure-anhydrid überschichtet und auf freier Flamme leicht erwärmt. Fast sofort tritt Reaktion ein; es löst sich erst alles, und gleich darauf erstarrt die Lösung zu einem weißen Krystallbrei, dem Diacetylderivat[4]). Es wird nun abgekühlt, mit etwa dem dreifachen Volumen 20 proz. Schwefelsäure gut gemischt und am Rückflußkühler

---

[1]) A. **273**, 342. [2]) B. **21**, 2304 [1888].
[3]) O. Kym, B. **45**, 3245 [1912].
[4]) Bistrzycki, B. **23**, 1045 [1890]; **25**, 1991 [1892].

$^1/_4$ Stunde gekocht. Bald löst sich alles in der verdünnten Schwefelsäure. Sobald eine Probe sich mit Wasser beliebig verdünnen läßt, also kein Diacetylderivat mehr vorhanden ist, wird mit Eiswasser verdünnt und mit Ammoniak alkalisch gemacht, wobei sich das Anhydroderivat in gelblichen Krystallen abscheidet. Aus heißem Wasser gelblich-weiße, glänzende Nadeln vom Schmp. 218—220°.

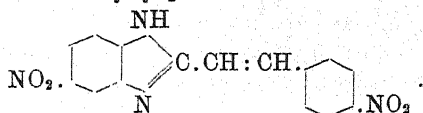
α-Styryl-*m*-nitro-benzimidazol

läßt sich leicht durch Kondensation von α-Methyl-*m*-nitro-benzimidazol mit Benzaldehyd gewinnen. 2 g trocknes Methylderivat wurden mit 2 g frisch destilliertem Benzaldehyd im Ölbad erwärmt. Bei etwa 170° schmilzt das Gemisch zu einem dunklen Sirup, der noch etwa 2 Stunden auf 200—210° erhitzt wird. Die Schmelze wird dann mit Alkohol unter Zugabe von wenig konzentrierter Salzsäure heiß gelöst, von einigen Verunreinigungen abfiltriert und das salzsaure Salz mit viel kaltem Wasser als gelblich-weiße Flocken ausgefällt. Diese werden in Pyridin gelöst und die Lösung mit kaltem Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt. Beim Erkalten scheiden sich prächtige, goldglänzende Nadeln aus, die nach dem Trocknen auf Ton in ihrem Krystallwasser bei 90—95° schmelzen, übereinstimmend mit dem früher auf andere Weise erhaltenen Nitro-anhydroderivat, mit dem sie völlig identisch sind.

α-[*p*'-Nitro-styryl]-*m*-nitro-benzimidazol,

NH

NO_2.⬡(NH, N)>C.CH:CH.⬡.NO_2

N

2 g α-Methyl-*m*-nitro-benzimidazol wurden mit 2 g *p*-Nitro-benzaldehyd gut gemischt und im Ölbad erhitzt. Bei etwa 170—180° schmilzt alles zu einer braunen Schmelze unter deutlicher Entwicklung von Wasserdampf. Es wird dann noch $^1/_2$ Stunde auf 210° erhitzt, wobei die Schmelze zu einem gelben Krystallkuchen erstarrt. Durch mehrmaliges Krystallisieren aus kochendem Pyridin erhält man das Dinitro-anhydroderivat als intensiv gelbe, glänzende Krystallnädelchen. Ihr Schmelzpunkt liegt über 300°. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

0.1078 g Sbst.: 0.2301 g CO_2, 0.0321 g H_2O.

$C_{15}H_{10}N_4O_4$. Ber. C 58.06, H 3.02.

Gef. » 58.21, » 3.30.

Die neue Dinitro-anhydrobase ist in heißem Alkohol fast unlöslich, schwer löslich in heißem Eisessig, dagegen ziemlich leicht löslich

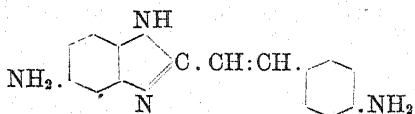
in heißem Pyridin. Beim Übergießen mit verdünnter Natronlauge bildet sich ein schwer lösliches Natriumsalz. Leicht löslich ist die Dinitro-anhydrobase dagegen in alkoholischer Natronlauge; Zusatz von überschüssiger konzentrierter Lauge fällt daraus das Natriumsalz als roten Niederschlag aus, der sich beim Aufkochen löst und beim Erkalten als schön glänzende, zinnoberrote Nadeln krystallisiert. (Das Natriumsalz der Mononitro-Base ist dagegen heller, ziegelrot gefärbt.) Beim Kochen mit Wasser wird das Salz sogleich zersetzt unter Abscheidung der gelben Dinitro-anhydrobase. Daneben zeigt der Körper noch schwach basische Eigenschaften, so löst er sich in warmer bezw. konzentrierter Schwefelsäure und scheidet beim Verdünnen ein schwer lösliches, krystallinisches Sulfat aus. Ebenso löst sich die Dinitroanhydrobase leicht in alkoholischer Salzsäure. Beim Eingießen in wenig Wasser scheidet sich das salzsaure Salz als blaßgelber Niederschlag aus. (Mit viel Wasser dissoziiert das Salz wieder zur gelben Base.)

0.1046 g Sbst.: 0.0472 g AgCl.

$C_{15}H_{11}N_4O_4Cl$. Ber. Cl 10.23. Gef. Cl 10.34.

In Alkohol ist das salzsaure Salz leicht löslich. Es ist bedeutend gelber gefärbt als das entsprechende Salz der Mononitro-anhydrobase.

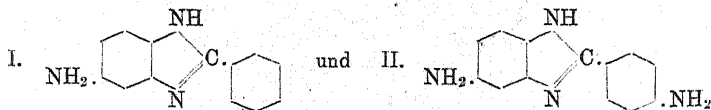
α-[*p*'-Amino-styryl]-*m*-amino-benzimidazol,

NH₂.C₆H₃<(NH)(N)>C.CH:CH.C₆H₄.NH₂.

5 g Dinitro-anhydrokörper werden mit 20 g Zinn, 50 ccm Alkohol und 50 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt und am Rückflußkühler 1/2 Stunde erhitzt. Nach einiger Zeit löst sich alles, und bald nachher scheidet sich noch in der Wärme ein tiefgelb gefärbtes Zinndoppelsalz ab, das in warmem Wasser gelöst und in üblicher Weise mit Schwefelwasserstoff entzinnt wird. Das gelbe Filtrat wird auf etwa die Hälfte eingeengt und dann mit Ammoniak unter Eiskühlung alkalisch gemacht. Dabei scheidet sich ein flockiger, bisweilen etwas harziger, gelber Niederschlag ab, der bald fest und krystallinisch wird. Man reinigt in der Weise, daß man die Diaminobase in heißem Wasser unter Zugabe einiger Tropfen Salzsäure löst, die kochende Lösung durch Zugabe von etwas Ammoniak alkalisch macht und dann rasch abfiltriert. Es werden so sandige, gelbe, schwere Krystalle erhalten, die den Schmp. 237—238° zeigen. (Nach vorherigem Sintern.)

0.0736 g Sbst. (bei 180° getrocknet): 0.1953 g CO_2, 0.0339 g H_2O.
$C_{15}H_{14}N_4$. Ber. C 72.58, H 4.83.
Gef. » 72.36, » 5.11.

Die Diaminobase ist schwer löslich in kochendem Wasser. In heißem Alkohol ist sie leicht löslich; die Lösung zeigt prachtvolle lichtgrüne Fluorescenz, die bei starker Verdünnung mit Alkohol oder Äther in licht-blauviolett übergeht. In kaltem Eisessig löst sie sich mit intensiv dunkelgelber Farbe, doch scheidet sich die Base auf Zugabe von Wasser nicht mehr ab. (Offenbar bildet sie ein leicht lösliches essigsaures Salz.) Mit konzentrierter Salzsäure bildet die Diamino-Base ein weißes Salz, das sich bei Zugabe von Wasser mit intensiver, tiefgelber Farbe löst. Obgleich starke Base, löst sich der Körper infolge der Iminogruppe in Natronlauge; beim Einleiten von Kohlendioxyd fällt die Base wieder aus. Wie alle Amino-anhydrobasen wird der neue Körper sehr leicht acetyliert; beim Eindunsten mit einem Tropfen Essigsäureanhydrid bleibt eine amorphe, gelbliche Masse zurück, die beim Umkrystallisieren aus Alkohol als schneeweißes Diacetylderivat erhalten wird. Die alkoholische Lösung zeigt lichtblaue Fluorescenz.

Aus den Mono- und Diamino-styryl-benzimidazolbasen[1]) wurden durch Diazotierung und Kuppelung mit β-Naphthol-disulfosäure (R) und Amino-naphthol-disulfosäure (H) die entsprechenden Farbstoffe rein dargestellt und auf Baumwolle ausgefärbt. Es wurde dabei ganz genau nach früheren Angaben verfahren[2]), so daß sich eine ausführliche Beschreibung hier erübrigt. Zum Vergleich wurden die Ausfärbungen der entsprechenden Azofarbstoffe der α-Phenyl-benzimidazolbasen,

I. NH_2.(Benzimidazol: NH, N).C.(Phenyl) und II. NH_2.(Benzimidazol: NH, N).C.(Phenyl).NH_2

herangezogen, über die seinerzeit berichtet worden ist.

Base I, mit β-Naphthol-disulfosäure kombiniert, färbt Baumwolle hell-rotviolett.

Base I, mit Amino-naphthol-disulfosäure (H) kombiniert, färbt Baumwolle lila-violett.

Styryl-Derivate.

Die Ausfärbungen der entsprechenden Monoamino-styrylbase sind mit β-Naphthol-disulfosäure bedeutend dunkler rot-violett,

die Ausfärbungen der entsprechenden Monoamino-styrylbase sind mit Amino-naphthol-disulfosäure (H) dunkler violett.

---

[1]) Siehe auch D. R.-P. 288190 (vom 5. April 1914).

[2]) B. **44**, 2930 [1911].

Base II färbt Baumwolle in Kombination mit β-Naphthol-disulfosäure hellviolett, etwas rotstichig.

Base II färbt Baumwolle in Kombination mit Amino-naphthol-disulfosäure (H) blau, etwas stumpf.

Styryl-Derivate.

Die Ausfärbungen der entsprechenden Diamino-styrylbase sind mit β-Naphthol-disulfosäure violett, etwas dunkler.

Die Ausfärbungen der entsprechenden Diamino-styrylbase sind mit Amino-naphthol-disulfosäure (H) dunkel violett-blau, weit intensiver.

In allen Fällen zeigt sich — wie im allgemeinen Teil bereits dargestellt wurde — daß die Styryl-benzimidazol-Derivate Baumwolle viel tiefer und intensiver färben, als die entsprechenden Phenyl-Derivate, d. h. daß die farbvertiefende Wirkung der Äthylenbindung des deutlichsten zutage tritt.

Hier mögen noch die Ausfärbungen der Nitro- und Amino-styryl-benzimidazol-Basen selbst angeschlossen werden, um zu zeigen, daß sich die Affinität zur Baumwollfaser bereits hier geltend macht. Selbstverständlich können diese Ausfärbungen nicht mit denen der Azofarbstoff-Derivate verglichen werden.

Ausfärbung mit α-Styryl-*m*-nitro-benzimidazol.

0.1 g Styryl-nitro-benzimidazol wurde unter Zugabe von wenig Soda gelöst und mit 800 ccm kochendem Wasser verdünnt. In die heiße Lösung wurden 10 g Baumwollsatin eingebracht und 1 Stunde im kochenden Bad unter häufigem Umziehen gefärbt. Die Baumwolle färbt sich erst blaßgelb, später kanariengelb. Beim Spülen mit viel Wasser geht die Farbe wieder in blaßgelb über; bei Avivieren mit verdünnter Sodalösung erscheint die intensive, kanariengelbe Farbe — die dem Natriumsalz der Nitro-anhydrobase entspricht — von neuem.

Ausfärbung mit α-[*p*'-Nitro-styryl]-*m*-nitro-benzimidazol.

0.1 g Dinitro-styryl-anhydrobase wurde in etwas verdünnter kochender Natronlauge klar gelöst, die Lösung mit kochendem Wasser auf ca. 800 ccm verdünnt und im übrigen verfahren wie bereits oben beschrieben. Die Baumwolle färbte sich rasch leuchtend orangegelb. Beim Spülen mit viel Wasser wird der Farbton heller, nach dem Trocknen chromgelb. Beim Avivieren mit verdünnter Sodalösung wird das intensive Orange wieder hervorgerufen, das dem Natriumsalz der Dinitro-anhydrobase entspricht.

Ausfärbung mit α-Styryl-*m*-amino-benzimidazol.

0.1 g Aminobase wurde in wenig verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung auf 800 ccm mit heißem Wasser verdünnt und dann mit einigen Tropfen Ammoniak alkalisch gemacht. Bringt man in diese Lösung Baumwollsatin ein, so färbt er sich erst blaßgelb, schließlich citronengelb. Nach dem Spülen und Trocknen erscheint die Baumwolle nurmehr blaß, strohgelb angefärbt.

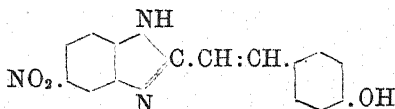
(Die so nur schwach angefärbte Baumwolle läßt sich auf der Faser diazotieren und kuppelt dann mit β-Naphthol unter Bildung eines roten Azofarbstoffes.

Ausfärbung mit α-[p'-Amino-styryl]-m-amino-benzimidazol.

Die wie im vorhergehenden Versuch in Lösung gebrachte Diamino-styrylbenzimidazolbase färbt Baumwolle in 1-prozentiger Lösung intensiv, leuchtend goldgelb. Die Flotte ist hier nach dem Ausfärben fast farblos, wird also von der Baumwolle gut ausgezogen. Die Ausfärbungen der Diamino-Base lassen sich ebenfalls auf der Faser diazotieren und dann beliebig mit Naphtholen zu Azofarbstoffen kombinieren.

Anschließend mögen hier kurz einige Kondensationsversuche erwähnt werden, die wir mit unserer reaktionsfähigen α-Methylgruppe und einigen substituierten Aldehyden und Ketonen ausgeführt haben, um den Einfluß der verschiedenen Substituenten auf die Farbe der Kondensationsprodukte kennen zu lernen.

α-[p'-Oxy-styryl]-m-nitro-benzimidazol,

NH
NO_2. [Benzolring] >C.CH:CH.[Benzolring].OH
N

2 g α-Methyl-m-nitro-benzimidazol wurden mit der berechneten Menge (1.4 g) p-Oxy-benzaldehyd gemischt, mit Essigsäureanhydrid überschichtet und in Lösung gebracht, dann 5 Stunden am Rückflußkühler zum Kochen erhitzt. (Die Lösung färbt sich allmählich tief braungelb, ein Zeichen, daß die Reaktion stattfindet.) Das überschüssige Essigsäureanhydrid wird dann abgedunstet, und die zurückbleibenden gelblich-grünen Krystalle, die mit etwas amorpher Substanz vermischt sind, werden mit verdünnter kalter Natronlauge aufgenommen. Es geht alles mit tief rotgelber Farbe in Lösung; beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure scheidet sich ein gelber, sandiger Niederschlag ab, der aus heißem Alkohol unter Zugabe von Wasser krystallisiert wird. Man erhält so orangerote, krystallinische Flocken, deren Schmelzpunkt über 300° liegt.

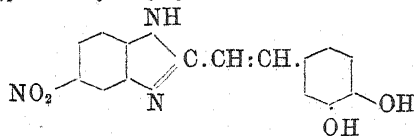
0.0965 g Sbst.: 0.2256 g CO_2, 0.0364 g H_2O (bei 180° getrocknet).

$C_{15}H_{11}N_3O_3$. Ber. C 64.05, H 3.91.
Gef. » 63.76, » 4.19.

Der neue Körper ist leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig. Verdünnte Natronlauge löst ihn mit intensiv rotgelber Farbe. Versetzt man diese mit Salzsäure, so scheidet sich das Kondensationsprodukt zunächst in gelben Flocken ab, die erst beim Auswaschen

mit Wasser die orangerote Farbe annehmen. Zweifellos liegt in den gelben Flocken das salzsaure Salz der Oxy-nitrobase vor.

α-[*m'*,*p'*-Dioxy-styryl]-*m*-nitro-benzimidazol,

NH / C.CH:CH. / NO_2 / N / OH / OH

Kondensation und Verarbeitung mit Protocatechualdehyd wurde wie beim vorhergehenden Versuch ausgeführt. Der nach dem Abdunsten des Essigsäureanhydrids zurückbleibende braune Sirup löste sich in verdünnter Natronlauge mit intensiv rotgelber Farbe. Beim Versetzen mit Salzsäure fiel ein gelbbrauner Niederschlag aus, der aus heißem Alkohol als braungelbe, krystallinische Flocken erhalten wurde. Schmp. 271°.

0.0916 g Sbst.: 0.2039 g CO_2, 0.0332 g H_2O (bei 150° getrocknet).

$C_{15}H_{11}N_3O_4$. Ber. C 60.60, H 3.70.
Gef. » 60.70, » 4.00.

In heißem Wasser ist das Kondensationsprodukt schwer löslich, leicht löslich in heißem Alkohol oder Eisessig. Natronlauge löst mit rotgelber Farbe.

α-[*m'*-Oxy-*p'*-methoxy-styryl]-*m*-nitro-benzimidazol.

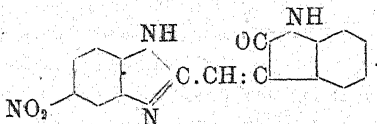
Wird in derselben Weise durch Kondensation mit Vanillin gewonnen. Aus verdünntem Alkohol orangefarbene, krystallinische Flocken, die nach vorherigem Sintern bei 278—279° schmelzen.

0.0958 g Sbst.: 0.2172 g CO_2, 0.0373 g H_2O.

$C_{16}H_{13}N_3O_4$. Ber. C 61.73, H 4.18.
Gef. » 61.83, » 4.32.

Das Kondensationsprodukt ist ziemlich schwer löslich in heißem Alkohol, leicht in heißem Pyridin. Verdünnte Natronlauge löst es mit intensiv rotgelber Farbe. Auf Zugabe von Salzsäure schlägt die Farbe in hellgelb um und gleich darauf scheidet sich das salzsaure Salz als citronengelbe, glänzende Nädelchen aus.

Kondensationsprodukt mit Isatin,

NH / NH / OC / C.CH:C / NO_2 / N

Molekulare Mengen der beiden Komponenten wurden mit Essigsäureanhydrid überschichtet und erhitzt. Zunächst löst sich alles mit

brauner Farbe; schon nach wenigen Minuten scheiden sich noch in der Siedehitze reichlich dunkelrote Krystalle ab. Wenn deren Menge nicht mehr zunimmt, wird erkalten gelassen und abfiltriert. Durch Krystallisation aus Nitrobenzol erhält man kleine, glänzende, zinnoberrote Kryställchen, deren Schmelzpunkt über 300° liegt.

0.1084 g Sbst.: 0.2494 g CO_2, 0.0351 g H_2O.

$C_{16}H_{10}N_4O_3$. Ber. C 62.74, H 3.26.
Gef. » 62.74, » 3.51.

Das Isatid ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich, so auch in Eisessig. Ziemlich leicht löst es sich in heißem Pyridin. Das beste Krystallisationsmittel ist Nitrobenzol. In kalter Natronlauge ist das Isatid unlöslich, spurenweise löslich in heißer. Konzentrierte Schwefelsäure löst leicht mit gelbroter Farbe, Wasser scheidet den Körper daraus unverändert wieder ab.

Kondensation von α-Methyl-*m*-nitro-benzimidazol mit Phenanthrenchinon.

Die Kondensation wurde in derselben Weise wie beim vorhergehenden Versuch ausgeführt. Die Lösung der Komponenten in Essigsäureanhydrid nimmt beim Kochen hier rasch intensiv dunkelgrüne Farbe an, und bald scheiden sich noch in der Siedehitze dunkelgrünliche Flocken ab. Nach einstündigem Erhitzen wird das Reaktionsprodukt in verdünnten Alkohol gegossen, wobei sich der neue Körper in Form grüner Flocken abscheidet. Zur Reinigung werden diese mit Eisessig gekocht, worin sie sich leicht und mit smaragdgrüner Farbe lösen. Gibt man zur kochenden Lösung wenig Wasser, so scheiden sich zunächst einige dunkle Verunreinigungen ab, von denen abfiltriert wird. Das dunkelgrüne Filtrat wird dann nochmals in der Hitze bis zur beginnenden Trübung mit Wasser versetzt. Man erhält so dunkelgrüne, krystallinische Flocken, die bei 220° zu sintern anfangen und bei 256—258° schmelzen.

0.1170 g Sbst.: 0.3004 g CO_2, 0.0438 g H_2O. — 0.1252 g Sbst.: 0.3222 g CO_2, 0.0482 g H_2O.

$C_{22}H_{13}O_3N_3$ Ber. C 71.93, H 3.54.
(normales Kondensationsprodukt). Gef. » 70.02, 70.10, » 4.30, 4.27.

Obwohl beide Verbrennungen unter einander gut stimmen, zeigt sich doch eine Differenz von fast 2 % im Kohlenstoffgehalt gegenüber der berechneten Menge für das normale Kondensationsprodukt. Schon die grüne Farbe des neuen Körpers ließ vermuten, daß die Reaktion in diesem Falle nicht im normalen Sinn verlaufen war; durch die Analyse wurde diese Vermutung bestätigt.

Noch sei erwähnt, daß beim Erhitzen der beiden Komponenten für sich allein, ohne Essigsäureanhydrid, der grüne Körper nicht erhältlich ist.

Der neue Körper löst sich leicht in Alkohol, Aceton oder Eisessig mit smaragdgrüner Farbe. Auf Zugabe von verdünnter Salzsäure zu diesen Lösungen scheidet sich der Körper in grauvioletten Flocken aus, vermutlich ein salzsaures Salz, das beim Auswaschen mit viel Wasser wieder die grüne, ursprüngliche Farbe annimmt. Erhitzt man die grüne, alkoholische Lösung des Körpers mit Zinkstaub, so bleibt die grüne Farbe bestehen — ein Zeichen, daß sie nicht etwa nur durch eine beigemengte Verunreinigung hervorgerufen wird.

Kondensation mit Phthalsäure-anhydrid.

Auch hiermit kondensiert sich das α-Methyl-*m*-nitro-benzimidazol beim Erwärmen. Es wird so ein äußerst schwer lösliches, gelbliches Kondensationsprodukt erhalten, das sich nur durch konzentrierte Schwefelsäure mit rotgelber Farbe in Lösung bringen ließ. Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich der Körper unverändert wieder ab als gelblichgrüne Flocken.

Zürich, Universitätslaboratorium.

---

289. G. Schroeter: Über die Beziehungen zwischen den polymeren Ketenen und dem Cyclobutan-1.3-dion und seinen Derivaten.

[Mitteilung aus dem Chem. Institut der Kgl. Tierärztl. Hochschule in Berlin.]
(Eingegangen am 7. Oktober 1916.)

Die systematische Durcharbeitung und die Vertiefung der Kenntnis der Polymerie, d. i. der Fähigkeit der Moleküle, sich mit einander zu Polymolekülen zu verbinden, scheint mir für die Fortentwicklung der chemischen Forschung von ebenso großer Bedeutung zu sein, wie die Bestrebungen, die chemischen Atome in einfachere Bestandteile zu zerlegen. Diese beiden Forschungsrichtungen müssen sich ergänzen zur Vervollkommnung unserer Vorstellungen über den gesamten Stoffumsatz.

Arbeiten, welche in den letzten Jahren im hiesigen Institut ausgeführt sind, haben auf mehreren Gebieten zu Betrachtungen über Polymerie geführt. Dabei ist mir zweifelhaft geworden, ob es zweckmäßig ist, für komplexe chemische Verbindungen in dem Maße uni-

täre Strukturformeln aufzustellen und anzunehmen, wie es zurzeit geschieht. Für die polymeren Aldehyde, wie Paraformaldehyd, Paraldehyd, Parachloral, für die polymeren Olefincarbonsäuren, wie Truxillsäure, für die polymeren Diolefincarbonsäuren[1]), für die Cyanursäuren und andere polymere Cyanverbindungen, für die polymeren Salicylide, die polymeren Pyrrole usw. hat man unitäre, ringförmige Formulierungen aufgestellt.

Ringformeln werden meist dann bevorzugt, wenn Polymere aus Molekülen derselben Art hervorgegangen sind, während man bei Polymeren, die sich aus verschiedenen Molekülen zusammensetzen, zu der Aufstellung unitärer Formeln weniger schnell bereit war. Jedoch hat bekanntlich auch dieses Gebiet in jüngerer Zeit eine rege Entwicklung in dieser Richtung dadurch genommen, daß man für einzelne Atome neben den normalen Valenzen Nebenvalenzen gefordert hat, um mit deren Hilfe Doppelsalze und andere Doppelverbindungen in unitärer Weise zu formulieren; die anderen Atome eines solchen Komplexes lagern sich nach dieser Anschauung um ein Zentralatom herum. Diese Hypothese hat sich in den Händen Werners und seiner Schule als fruchtbare Arbeitshypothese erwiesen und zu bedeutsamen experimentellen Entdeckungen geführt.

Es ist aber m. E. die andere Auffassung der Molekülaggregate nicht aufzugeben, daß die einfachen Moleküle in Komplexen ihre Selbständigkeit nicht verlieren, sondern daß die Moleküle als Resultante aller in ihrem Atomverbande chemisch wirksamen Kräfte Kraftlinien aussenden, deren Wirkung den Valenzen der Atome als Molekularvalenzen selbständig an die Seite gestellt werden können; diese Molekularvalenzen vermitteln die Vereinigung der einzelnen Moleküle eines polymeren Moleküls oder Polymoleküls.

Vielleicht ist die systematische Verfolgung solcher Vorstellungen geeignet, unsere Anschauungen über die Ursachen der optischen Aktivität auf eine breitere Basis zu stellen, als sie die bisher allein herrschende Hypothese der asymmetrischen Atome oder asymmetrischen unitären Moleküle bietet; man wird vielleicht die optische Aktivität auch von der Asymmetrie der Molekularvalenzen bei Polymolekülen herleiten können. — Auch für andere physikalische Eigenschaften würden dergleichen Vorstellungen noch mehr als bisher in Betracht zu ziehen sein.

Wie es Atome gibt, welche keine chemische Valenz haben, nämlich die Edelgase, so wird es Moleküle geben, in denen die intramolekulare Absättigung der chemischen Kräfte eine weitgehende ist; andere

---

[1]) B. 35, 2131 [1902].

Moleküle besitzen einen Gesamtüberschuß an peripheren Außenkräften, der sich durch Bindung weiterer Moleküle äußert, ohne daß sich die Struktur der Einzelmoleküle in sich wesentlich ändert; in wieder anderen Fällen werden der Anziehung der Moleküle unter einander mehr oder weniger schnell eine Verschmelzung in unitäre Moleküle und event. ein neuer Zerfall in neue Moleküle folgen gemäß den bekannten Vorstellungen Kekulés.

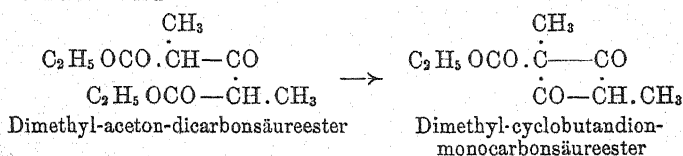
Die Auffassung eines Molekülaggregates als unitäres Molekül kann dann als widerlegt gelten, wenn ein unitäres Molekül von der für das Aggregat bisher angenommenen Struktur nach einer unserer wohldurchgearbeiteten synthetischen Methoden hergestellt und als verschieden von jenem charakterisiert wird.

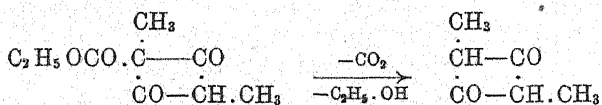
Es finden sich nun in meinen und anderer Forscher Versuchsergebnissen Fälle, in denen die Verschiedenheit Isomerer so aufzufassen ist, daß das eine Isomere ein Polymolekül, das andere ein unitäres Molekül darstellt.

Eines dieser Beispiele bieten die dimeren Ketene im Vergleich mit den Cyclobutan-1.3-dionen.

Vor etwa 10 Jahren[1]) habe ich in Gemeinschaft mit K. Stassen gezeigt, daß *symm.* Dimethyl-aceton-dicarbonsäure-diäthylester durch kalte konzentrierte Schwefelsäure unter Alkohol-Abspaltung zu Dimethyl-cyclobutandion-carbonsäure-äthylester kondensiert wird:

$$\begin{array}{ccc} \begin{array}{l} \qquad\quad CH_3 \\ C_2H_5OCO.\dot{C}H-CO \\ \qquad C_2H_5OCO-\dot{C}H.CH_3 \end{array} & \longrightarrow & \begin{array}{l} \qquad\quad CH_3 \\ C_2H_5OCO.\dot{C}-\!\!-CO \\ \qquad\quad \dot{C}O-\dot{C}H.CH_3 \end{array} \end{array}$$

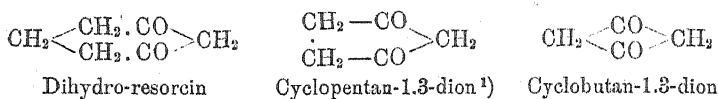
Dimethyl-aceton-dicarbonsäureester — Dimethyl-cyclobutandion-monocarbonsäureester

Der Beweis für diese Strukturauffassung wurde durch hydrolytische Spaltung des Kondensationsproduktes zu Dimethyl-cyclobutandion erbracht:

$$\begin{array}{l} \qquad\quad CH_3 \\ C_2H_5OCO.\dot{C}-\!\!-CO \\ \qquad\quad \dot{C}O-\dot{C}H.CH_3 \end{array} \xrightarrow[-C_2H_5.OH]{-CO_2} \begin{array}{l} CH_3 \\ \dot{C}H-CO \\ \dot{C}O-\dot{C}H.CH_3 \end{array}$$

Das Dimethyl-cyclobutandion, welches später in besserer Ausbeute als bei den anfänglichen Versuchen erhalten wurde, ist durch ein Monophenylhydrazon und ein Dioxim charakterisiert worden; auch ist dieselbe Reaktionsfolge auf Dimethyl-aceton-dicarbonsäure-dimethylester, auf Diäthyl-aceton-dicarbonsäure-dimethyl- und -diäthylester, sowie auf Diallyl-aceton-dicarbonsäureester angewendet worden. Alle auf diese

[1]) B. 40, 1604 [1907].

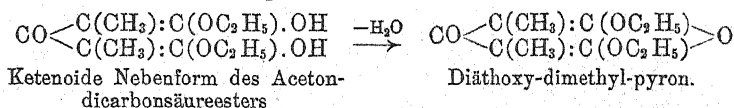
Weise erhaltenen Cyclobutan-1.3-dion-Derivate haben den Charakter starker einbasischer Säuren; sie leiten sich von einem niederen Ringhomologen des Dihydro-resorcins und des Cyclopentan-1.3-dions, dem Cyclobutan-1.3-dion ab:

$$CH_2<\begin{matrix}CH_2.CO\\CH_2.CO\end{matrix}>CH_2 \qquad \begin{matrix}CH_2-CO\\CH_2-CO\end{matrix}>CH_2 \qquad CH_2<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>CH_2$$

Dihydro-resorcin — Cyclopentan-1.3-dion[1]) — Cyclobutan-1.3-dion

und ähneln dementsprechend in vieler Beziehung jenen höheren Ringhomologen.

Der Dimethyl-cyclobutandion-carbonsäureester ist, wie hier bemerkt sei, nicht das einzige Kondensationsprodukt des Dimethyl-aceton-dicarbonsäureesters durch Schwefelsäure, sondern letztere wirkt zum Teil, namentlich wenn sie in Form von Monohydrat angewendet wird, auch Wasser abspaltend, und es bildet sich neben dem sauren Hauptprodukt ein schwach basisches Nebenprodukt, nämlich Diäthoxy-dimethyl-pyron; aus dem Dimethylester wurde ebenso Dimethoxy-dimethyl-pyron erhalten, beides wohlkrystallisierende, beständige Substanzen, welche als Anhydride einer ketenoiden Nebenform der Aceton-dicarbonsäureester zu betrachten sind, entsprechend ihrer Entstehung nach folgendem Schema:

$$CO<\begin{matrix}C(CH_3):C(OC_2H_5).OH\\C(CH_3):C(OC_2H_5).OH\end{matrix} \xrightarrow{-H_2O} CO<\begin{matrix}C(CH_3):C(OC_2H_5)\\C(CH_3):C(OC_2H_5)\end{matrix}>O$$

Ketenoide Nebenform des Aceton-dicarbonsäureesters — Diäthoxy-dimethyl-pyron.

Mit anhydridhaltiger Schwefelsäure wurde aus Dimethyl-aceton-dicarbonsäure-dimethylester zuweilen ein wohlkrystallisierendes Produkt, welches aus wäßrigem Aceton umkrystallisierbar war und dann den Schmp. 67—68° zeigte, erhalten; dieses Produkt zerfloß im Exsiccator innerhalb weniger Stunden, nur in Kältemischung kann es längere Zeit aufbewahrt werden. Es ist schwefelsäurehaltig und vielleicht eine esterartige Verbindung einer Enolform des Aceton-dicarbonsäureesters mit Schwefelsäure.

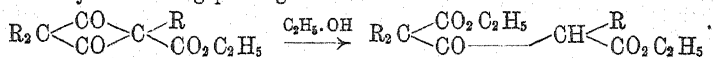
Als cyclische β-Diketone sind die das Hauptprodukt der Kondensation bildenden Abkömmlinge des Cyclobutan-1.3-dions der Ringspaltung zugänglich. Letztere tritt schon beim Kochen mit Wasser, bei den Dialkyl-cyclobutandion-monocarbonsäureestern auch bei der Behandlung mit Hydrazin, Hydroxylamin und Anilin zum Teil schon bei gewönlicher Temperatur auf, wobei Derivate der Dialkyl-aceton-dicarbonsäuren erhalten werden.

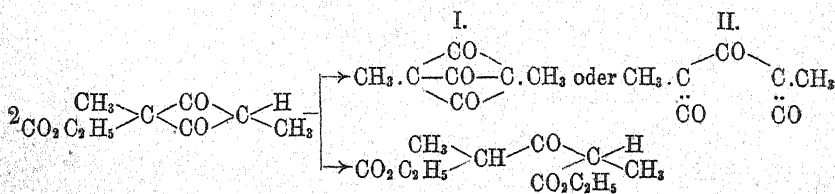
---

[1]) Nur in Form seiner Benzoderivate, nämlich des Indan-α,γ-dions und seiner Homologen, bekannt.

Alkalisalze der Dialkyl-cyclobutandion-Derivate entstehen, wenn letztere mit Natronlauge, Soda usw. in Berührung kommen. Es ist wahrscheinlich, daß die Dionform hierbei in die Enolform übergeht; denn wenn man Äther- oder Benzol-Lösungen der Dialkyl-cyclobutandione oder deren Monocarbonsäureester mit Natrium- oder Kaliummetall behandelt, so findet in der Kälte keine, in der Wärme nur äußerst träge Einwirkung statt, woraus geschlossen werden darf, daß den krystallinischen Substanzen und ihren Lösungen in indifferenten Lösungsmitteln die Diketonform, den Salzen die Enolform entspricht. Die den Dialkyl-cyclobutandion-carbonsäureestern entsprechenden Natriumsalze werden auch durch Kochen mit überschüssigem alkoholischem Natriumalkoholat nicht aufgespalten, während durch Kochen mit wäßrigen Alkalien, besonders mit konzentrierten Barytlösungen, der Ring teilweise gespalten, zum größeren Teil aber unter Erhaltung des Ringes, wie oben dargetan, die Carboxalkylgruppe abgespalten wird.

Setzt man den Lösungen der Dialkyl-cyclobutandion-carbonsäureester in alkoholischem Natriumalkoholat aber Halogenalkyle zu, so tritt auch hier sehr glatt Ringspaltung zu Trialkyl-aceton-dicarbonsäureestern ein, wie an einer Reihe von Beispielen gezeigt werden wird. Die hierbei wohl als Zwischenprodukte anzunehmenden Trialkyl-cyclobutandion-monocarbonsäureester sind bisher nicht erhalten worden; sie erleiden wohl alsbald nach ihrer Entstehung alkoholytische Ringspaltung:

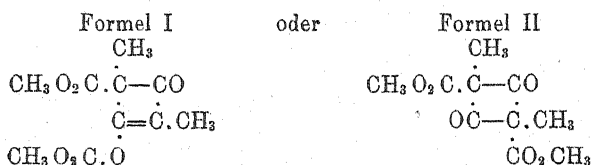
$$R_2C\!<\!\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}R\\CO_2C_2H_5\end{matrix} \xrightarrow{C_2H_5.OH} R_2C\!<\!\begin{matrix}CO_2C_2H_5\\CO\text{———}\end{matrix}\!CH\!<\!\begin{matrix}R\\CO_2C_2H_5\end{matrix}.$$

In der Hitze werden anscheinend auch die Dialkyl-cyclobutandion-monocarbonester selbst durch Alkohol in ähnlicher Weise gespalten; hierfür spricht das eigenartige Verhalten, z. B. des Diäthyl-cyclobutandion-carbonsäure-äthylesters bei der Destillation im Hochvakuum: Eine Hälfte der Moleküle wird dabei in Diäthyl-aceton-dicarbonsäureester, die andere Hälfte in ein nicht destillierbares Harz verwandelt. Dies ist so erklärbar, daß der Dion-carbonester entweder unmittelbar oder nach Umlagerung Alkohol abspaltet unter Bildung von Produkt I oder II und der abgespaltene Alkohol die zweite, noch unveränderte Hälfte der Moleküle des Dionesters zu dem Diäthyl-aceton-dicarbonester aufspaltet gemäß folgendem Schema:

$$2\,\begin{matrix}CH_3\\CO_2C_2H_5\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}H\\CH_3\end{matrix} \left\{\begin{matrix}\rightarrow \overset{\text{I.}}{CH_3.C\!\begin{matrix}\diagup CO \diagdown\\—CO—\\\diagdown CO \diagup\end{matrix}\!C.CH_3} \text{ oder } \overset{\text{II.}}{CH_3.\underset{\ddot{C}O}{C}\!\diagup CO \diagdown\!\underset{\ddot{C}O}{C}.CH_3}\\[2ex] \rightarrow \begin{matrix}CH_3\\CO_2C_2H_5\end{matrix}\!>\!CH\!—\!CO\!—\!C\!<\!\begin{matrix}H\\CH_3\end{matrix}\;(CO_2C_2H_5)\end{matrix}\right.$$

Die Produkte I oder II werden dann der weiteren Polymerisation anheimfallen.

Dagegen gelingt es leicht, aus den Natriumsalzen oder aus Pyridinlösungen der Dialkyl-cyclobutandion-monocarbonsäureester mit Chlorkohlensäureester Dialkyl-cyclobutandion-dicarbonsäureester zu erhalten; diese Dicarbonsäureester sind sowohl bei dem Vakuum der Wasserstrahlpumpe, als bei Hochvakuum unzersetzt destillierbar, was für den Vergleich mit den dimeren Ketenderivaten wichtig ist.

Es kann zweifelhaft erscheinen, ob diese Dicarbonsäureester, von denen der Dimethyl-cyclobutandion-dicarbonsäure-dimethylester schön krystallisiert ist, sich von der Enol- oder von der Diketonform ableiten, ob also z. B. dem genannten Dimethylester

Formel I oder Formel II

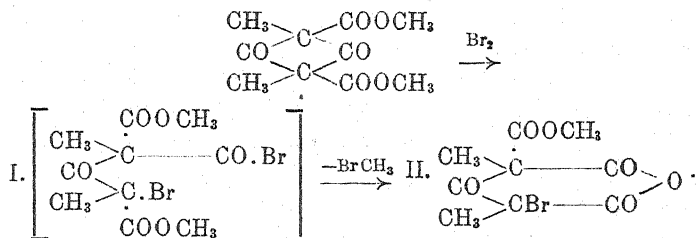
$$\begin{array}{rl} & CH_3 \\ CH_3O_2C.\dot{C} & —CO \\ & \dot{C}=\dot{C}.CH_3 \\ CH_3O_2C.\dot{O} & \end{array} \qquad \begin{array}{rl} & CH_3 \\ CH_3O_2C.\dot{C} & —CO \\ O\dot{C} & —\dot{C}.CH_3 \\ & \dot{C}O_2CH_3 \end{array}$$

zukommt.

Gegen Wasser ist letzterer Ester recht beständig; selbst wenn man ihn viele Stunden mit heißem Wasser intensiv verrührt, krystallisiert beim Erkalten zum größten Teil der unveränderte Ester wieder aus, nur ein kleiner Teil wird weitgehend gespalten; auch dieses Verhalten ist für den Vergleich mit den dimeren Ketenen wichtig. Durch alkoholische Natriumalkoholatlösung wird der Dicarbonsäureester glatt schon in der Kälte unter Abspaltung der Carbomethoxylgruppe wieder in das Natriumsalz des Dimethyl-cyclobutandion-monocarbonsäureesters verwandelt. Diese Spaltung läßt sich aus beiden Formeln gleich gut erklären: bei der Enolformel (I.) durch die normale Spaltung eines Kohlensäurederivates, bei der Diketonformel (II.) durch »Ketonspaltung«; denn daß die Carboxalkylgruppe auch eines Diketoncarbonsäureesters mit quartärem C-Atom unter Bildung eines Enol-Natriumsalzes leicht, dann aber die weitere Verseifung und Spaltung des gebildeten Salzes schwieriger vor sich geht, ist eine bekannte, bei solchen Atomgruppierungen häufig gemachte Erfahrung.

Eine Entscheidung aber zwischen den beiden Formeln konnte die Einwirkung des Broms erbringen: Die olefinische oder Enol-Form I sollte an die Kohlenstoff-Doppelbindung Brom addieren, bei der symmetrischen Diketonformel II sollte eine solche Addition und daher eine Bromeinwirkung nicht so leicht eintreten. Das Ergebnis der Bromeinwirkung ist unerwartet und verwickelt: Brom wird nämlich

schon bei gewöhnlicher Temperatur aufgenommen unter Bildung eines schön krystallinischen, in guter Ausbeute entstehenden Bromierungsproduktes; aber dabei spaltet sich ein Molekül Brommethyl ab, und das Bromierungsprodukt gibt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt CO_2 und HBr ab. Es dürfte schwer fallen, für diese Einwirkung von der Enolformel I aus eine einwandfreie Erklärung zu geben, während die Dionformel II die Reaktionsfolge erklärbar macht: Wenn zunächst eine Bromaddition unter Sprengung des Cyclobutan-Ringes vor sich geht, das so entstandene gebromte Säurebromid (I.) dann mit einer Carbomethoxylgruppe Brommethyl abspaltet, wird ein Produkt (II.), nämlich Dimethyl-brom-aceton-tricarbonmonomethylestersäure-anhydrid erhalten, welches das Verhalten unseres Bromkörpers erklärt:

$$\begin{array}{c} CH_3 > C < COOCH_3 \\ CO \quad\quad CO \\ CH_3 > C < COOCH_3 \end{array} \xrightarrow{Br_2}$$

$$\text{I.} \left[\begin{array}{l} \quad\quad COOCH_3 \\ CH_3 > C \text{———} CO.Br \\ CO \\ CH_3 > C.Br \\ \quad\quad COOCH_3 \end{array} \right] \xrightarrow{-BrCH_3} \text{II.} \begin{array}{l} \quad\quad COOCH_3 \\ CH_3 > C \text{———} CO \\ CO \quad\quad\quad\quad\quad > O. \\ CH_3 > CBr \text{———} CO \end{array}$$

Es ist nämlich verständlich, daß ein Körper letzterer Struktur beim Erhitzen über den Schmelzpunkt leicht Kohlensäure und auch Bromwasserstoff abspalten kann, während andere, a priori ebenfalls heranzuziehende Formeln dies nicht in einfacher Weise erklären lassen (s. auch experimentellen Teil).

Ähnlich wie der synthetische Dimethyl-cyclobutandion-dicarbonsäure-dimethylester verhält sich auch der synthetische Diäthyl-cyclobutandion-dicarbonsäure-diäthylester: er gibt gleichfalls mit Brom ein krystallinisches Monobromprodukt, das wir der Analyse zufolge als Triäthyl-brom-aceton-tricarbonmonoestersäure-anhydrid auffassen.

Das Gesamtbild der aus Dialkyl-aceton-dicarbonsäureestern synthetisch erhaltenen Cyclobutandion-Derivate ist nun ein wesentlich anderes als das gewisser polymerer Ketene, welche von anderen Forschern als Cyclobutan-1.3-dion-Derivate aufgefaßt werden.

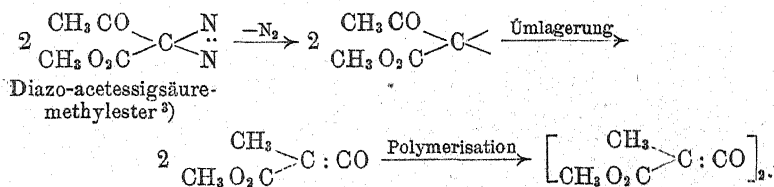
Staudinger hat aus Alkyl-brom-malonestersäurechloriden mit Zink Alkyl-keten-carbonsäureester erhalten, die sich leicht in dimere Produkte verwandeln, und diese Dimeren faßt Staudinger als Dialkyl-cyclobutandion-dicarbonsäureester auf; sie werden im Unterschied zu dem oben beschriebenen, gleich benannten, synthetischen, unzersetzt destillierenden Körper durch Destillation an der

Wasserstrahl-Pumpe wieder in monomere Alkyl-keten-carbonsäure-ester gespalten. Weitere Unterschiede der beiden Körpergruppen werden weiter unten besprochen.

Ich habe in Gemeinschaft mit Wachendorff vor einigen Jahren[1]) eine andere Methode zur Herstellung von Ketenen gefunden, welche darin besteht, daß man α-Diazoketone in indifferenten Lösungsmitteln erwärmt: unter Abspaltung von Stickstoff bilden sich »Lückenmoleküle« mit zwei freien Valenzen an einem C-Atom, und diese verursachen intramolekulare Atomverschiebung unter Bildung von Ketenen. Schon mit Wachendorff[2]) hatte ich diese Reaktion, deren wichtigstes Ergebnis die Aufklärung der »Benzilsäure-Umlagerungen« war, auf die Wolffschen Diazoderivate der β-Ketonsäureester und β-Diketone ausgedehnt, und sie ist neuerdings besonders auch auf Diazo-acetessigsäure-methylester angewendet worden. Dieser Ester gibt beim Erhitzen in amylätherischer oder Xylol-Lösung unter Stickstoffabspaltung ein krystallinisches Zersetzungsprodukt, welches, wie aus seinem Verhalten und den Mol.-Gewichtsbestimmungen hervorgeht, dimerer Methyl-ketencarbonsäureester ist; die Umsetzung wird durch folgendes Schema veranschaulicht:

$$2\ {}^{CH_3CO}_{CH_3O_2C}{>}C{<}^{N}_{N} \xrightarrow{-N_2} 2\ {}^{CH_3CO}_{CH_3O_2C}{>}C{<} \xrightarrow{\text{Umlagerung}}$$

Diazo-acetessigsäure-methylester[3])

$$2\ {}^{CH_3}_{CH_3O_2C}{>}C:CO \xrightarrow{\text{Polymerisation}} \left[{}^{CH_3}_{CH_3O_2C}{>}C:CO\right]_2.$$

In dem soeben erschienenen Ferienhefte dieser Berichte sind mehrere Arbeiten Staudingers und seiner Schüler enthalten, die sich mit der Darstellung und mit dem Verhalten aliphatischer Diazokörper beschäftigen, und in denen das Studium der Zersetzung von α-Diazoketonen in indifferenten Lösungsmitteln in Aussicht gestellt wird. Dies veranlaßt mich, die vorliegende, in ihrer Vollendung durch den Krieg unterbrochene Arbeit jetzt herauszugeben, weil meine eigenen Versuche zur weiteren Erforschung dieser, soweit die Bildung

---

[1]) B. 42, 3236 [1909].

[2]) Inaug.-Dissert., Bonn 1910, S. 37.

[3]) Wenn ich auch weiterhin (vergl. dagegen Ludwig Wolff, A. **394**, 31 [1912]; Staudinger, B. **49**, 1891 [1916]) diese Formulierung für die Diazo-acetessigester und ähnliche Diacyl- und Monoacyl-diazomethane beibehalte, so veranlaßt mich dazu die nachgewiesene Analogie der Umlagerungszersetzung in indifferenten Lösungsmittel bei diesen Substanzen und den Acylaziden: Diese geben N_2 und Isocyanate, jene N_2 und Ketene.

der Ketene dabei in Betracht kommt, von mir entdeckten Reaktion damit verknüpft sind[1]).

Der aus Diazo-acetessigsäure-methylester erhaltene dimere Methyl-keten-carbonsäuremethylester, Schmp. 94—96°, ist nun grundverschieden von dem oben beschriebenen, aus Dimethyl-aceton-dicarbonsäure-dimethylester synthetisch erhaltenem Dimethyl-cyclo-butandion-dicarbonsäureester, Schmp. 51—52°. Abgesehen von den physikalischen Konstanten kommt besonders eine Reaktion als unterscheidend in Betracht:

Der dimere Methyl-keten-carbonsäureester gibt mit Alkohol, wenn letzterem eine Spur Natriumalkoholat als Katalysator zugesetzt wird, unter spontaner Wärmeentwicklung glatt Methyl-malonsäureester.

Der synthetische Dimethyl-cyclobutandion-dicarbonsäureester dagegen gibt, wie oben erwähnt, mit einem Mol. Natriumalkoholat beim Stehen in alkoholischer Lösung glatt Dimethyl-cyclobutandion-monocarbonsäureester.

Auch der von Staudinger aus Äthyl-brom-malonäthylestersäure-bromid mit Zink erhaltene ölige dimere Äthyl-keten-carbonsäureäthylester zeigt nach unseren Versuchen gegen Alkohol bei Gegenwart von Natriumalkoholat dasselbe Verhalten: es bildet sich Äthyl-malonsäureester. Ebenso verhielt sich ein aus Diazo-benzoylessigester durch Stickstoffabspaltung in Xylollösung hergestelltes Produkt: es lieferte mit Alkohol bei Gegenwart von einer Spur Natrium Phenyl-malonester.

Bezüglich ihrer Spaltung durch Erhitzen in indifferenten Lösungsmitteln wurden ferner untersucht: Diazo-benzoylaceton, Diazo-acetylaceton, Diazo-acetophenon und Diazo-aceton. Alle diese Substanzen spalten beim Erwärmen in Xylol- oder Amyläther-Lösung glatt, zum Teil unter erheblicher Temperatursteigerung, wenn die Reaktion einmal eingetreten ist, ein Mol. Stickstoff ab. Die Natur der anscheinend meist verwickelt zusammengesetzten Rückstände aufzuklären, ist vorläufig noch nicht gelungen, und es sei diesbezüglich auf den experimentellen Teil verwiesen.

Schließlich habe ich auch das einfachste dimere Keten von Chick und Wilsmore einer Untersuchung unterzogen und gefunden,

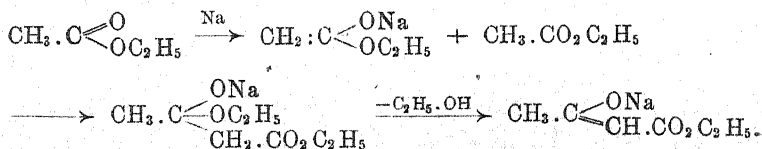
---

[1]) Herr Kollege Staudinger hat die Güte gehabt, mir von seinen Arbeiten vor der Veröffentlichung brieflich Mitteilung zu machen, und hat die Publikation der Arbeit über Zersetzung der α-Diazoketone in indifferenten Lösungsmitteln auf meine Mitteilung hin, daß im hiesigen Institut die Bearbeitung dieser Reaktion fortgesetzt worden sei, vorläufig zurückgestellt.

daß dieses Produkt, welches Wilsmore und Chick[1]) in Übereinstimmung mit Staudinger als Cyclobutan-1.3-dion betrachten, mit Alkohol, wenn man letzterem eine Spur Natrium oder einige Tropfen verdünnter Natriumalkoholatlösung zugibt, gleichfalls unter Wärmeentwicklung reagiert; freilich entsteht hier nicht, wie nach dem Verhalten der dimeren Alkyl-keten-carbonsäureester zu erwarten war, unter Depolymerisierung des dimeren Ketens Essigester, sondern es entsteht Acetessigester, indem sich eine trimolekulare Verbindung $(CH_2:CO)_2, C_2H_5.OH$ unter dem katalytischen Einfluß von Natriumalkoholat synthetisch in das unitäre Molekül: Acetessigester verwandelt.

Es ist wahrscheinlich, daß sich bei der bekannten, viel besprochenen Acetessigester-Bildung aus Essigester ähnliche Vorgänge abspielen, indem der Essigester mit dem Natrium ein Natriumderivat ketenoider Struktur bildet, welches ein zweites, vielleicht ebenfalls schon in Ketenisierung befindliches Mol. Essigester addiert; das Additionsprodukt bildet dann unter Alkoholabspaltung Natracetessigester:

$$CH_3.C{<}^{O}_{OC_2H_5} \xrightarrow{Na} CH_2:C{<}^{ONa}_{OC_2H_5} + CH_3.CO_2C_2H_5$$

$$\longrightarrow CH_3.C{\leqslant}\begin{matrix}ONa\\OC_2H_5\\CH_2.CO_2C_2H_5\end{matrix} \xrightarrow{-C_2H_5.OH} CH_3.C{<}^{ONa}_{CH.CO_2C_2H_5}.$$

Die anderen Umwandlungen des dimeren Ketens, welche zur Bildung von Acetessigsäure-Derivaten führen, sind meines Erachtens ähnlich aufzufassen, nämlich die Bildung von Acetessigsäure mit Wasser, von Acetessigester mit Alkohol bei Gegenwart von Salzsäure, von Acetessigsäure-anilid mit Anilin, von Brom-acetessigsäure-bromid mit Brom usw.

Jedenfalls muß man zu der Überzeugung kommen, daß dem dimeren Keten nicht die Formel eines Cyclobutan-1.3-dions[2]) zukommt, wenn man den großen Unterschied im Verhalten dieses Körpers mit den oben charakterisierten synthetischen Dialkyl-cyclobutan-1.3-dionen bemerkt:

---

[1]) Soc. 97, 1978 [1916].

[2]) Chick und Wilsmore (Soc. 97, 1982) scheinen selber nicht allzu fest von der Richtigkeit der Cyclobutandion-Formel für das dimere Keton überzeugt zu sein, denn sie sagen: »the substance behaves, as if the ring were not completely closed, that is to say, as if its constitution were
CH_2—CO—
CO—CH_2—«.

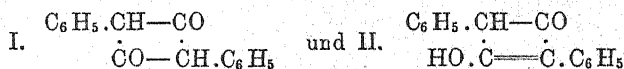
1. Dimeres Keten ist eine unerträglich scharf riechende, bei 127° unter 760 mm siedende Flüssigkeit (Schmp. —7.5°).	1. Die Dialkyl-cyclobutandione sind geruchlose, wohlkrystallisierende (Dimethyl-Derivat: Schmp. 138—139°, Diäthylderivat: Schmp. 76—78°), oberhalb des Schmelzpunktes sich zersetzende Substanzen.
2. Dimeres Keten gibt in alkoholischer Lösung mit Spuren von Natrium ziemlich glatt Acetessigester, liefert also keine eigenen Salze.	2. Die Dialkyl-cyclobutandione liefern sowohl in wäßriger als in alkoholischer Lösung mit Metall-oxyden oder -carbonaten beständige Salze, wie auch schon ihre Bildung aus den Carbonsäureestern durch »Ketonspaltung« mit Alkalien in der Wärme beweist.
3. Dimeres Keten gibt keine einfachen Ketonderivate.	3. Die Dialkyl-cyclobutandione geben in normaler Weise Monophenylhydrazone und Dioxime.

Staudinger[1]) ist der Meinung, daß das von uns gewonnene synthetische Dimethyl-cyclobutandion, welches auch unter den Produkten der Umwandlung von Brom-propionylbromid mit Zink von Staudinger gefunden wurde, als Dimethyl-cyclobutenolon, also als »Enol«-Form, zu betrachten sei, während er annimmt, daß das eigentliche Dimethyl-cyclobutan-1.3-dion flüchtig, stechend riechend usw., also das eigentliche Homologe und Analoge des dimeren Ketens sei. — Dieser Auffassung widerspricht, daß, wie schon oben erwähnt, die synthetischen Dialkyl-cyclobutandione in indifferenten Lösungsmitteln nicht oder nur sehr träge mit Alkalimetallen reagieren; wenn sie beständige Enol-Formen wären, müßten sie als starke Säuren mit den Alkalimetallen energisch unter H-Entwicklung reagieren und Salze bilden. Es ist aber vielmehr anzunehmen, daß sich zwischen Diketo- und Enol-Form auch hier, wie bei den meisten anderen bekannten Fällen, allelotrope Umwandlungen vollziehen. Daß die Umwandlung der Enol-Form der Salze in die Diketo-Form der krystallinischen Grundkörper sehr leicht vor sich geht, beweist ein von uns ausgeführter Versuch mit dem trockenen Silbersalz des Dimethyl-cyclobutandions (bezw. Dimethyl-cyclobutenolons) in eitel-ätherischer Suspension bei tiefer Temperatur mit trockenem H_2S die Enol-Form zu isolieren: es wurde dabei nach Verdunsten des Äthers nur wieder das gegen

[1]) B. 44, 535 [1911].

Natrium und Kalium beständige Dimethyl-cyclobutandion erhalten. Auch die glatte Bildung eines Dioxims aus dem Dimethyl-cyclobutandion, welche in Analogie mit der Bildung eines solchen Dioxims aus dem nur in Diketonform möglichen Tetramethyl-cyclobutandion von Wedekind und Weißwange steht, spricht für die Diketonformel; daß die Dialkyl-cyclobutandione nur Monophenylhydrazone bilden, während aus dem Tetramethyl-cyclobutandion ein Diphenylhydrazon erhalten werden kann, steht in Analogie mit dem ähnlichen Verhalten des β-Methyl-α,γ-diketo-hydrindens, $C_6H_4<^{CO}_{CO}>CH.CH_3$ von W. Wislicenus[1]), welches ebenfalls ein Monophenylhydrazon, aber ein Dioxim bildet: wahrscheinlich vollzieht sich intramolekularadditionelle Reaktion zwischen der Hydrazon- und der zweiten Ketongruppe der 1.3-Dione (s. experimentellen Teil); das Dimethyl-diketohydrinden $C_6H_4(CO)_2C(CH_3)_2$, bildet wieder leicht ein Diphenylhydrazon, wie das Tetramethyl-cyclobutandion (l. c.).

Wenn demnach m. E. kein Zweifel darüber sein kann, daß das synthetische Dimethyl-cyclobutan-1.3-dion und seine Homologen normale β-Diketone, nur mit einer durch die Ringform erhöhten Acidität ihrer enolischen Nebenformen sind, so erhebt sich die Frage, wie die beiden Produkte zu formulieren sind, welche Staudinger[2]) aus Phenylchlor-essigsäurechlorid mit Zink erhalten und als Diphenyl-cyclobutan-1.3-dion (I.), Schmp. 73°, und Diphenyl-cyclobutenolon (II.), Schmp. 160°, bezeichnet hat, entsprechend den Formeln:

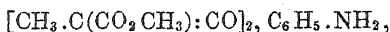
$$\text{I.}\quad \begin{array}{l} C_6H_5.CH—CO \\ CO—CH.C_6H_5 \end{array} \quad \text{und II.} \quad \begin{array}{l} C_6H_5.CH—CO \\ HO.C{=\!=}C.C_6H_5 \end{array}$$

I geht beim Behandeln mit warmer Natronlauge in II über, während anscheinend die rückläufige Verwandlung nicht stattfindet. Diese Umstände machen die obigen Formulierungen unwahrscheinlich; vielmehr ist nach meinem Dafürhalten I als dimeres Phenyl-keten, $(C_6H_5.CH:CO)_2$, II als echtes Diphenyl-cyclobutan-1.3-dion zu formulieren, so daß dies ein weiterer Fall von Isomerie zwischen dimerem Molekülaggregat und unitärem Molekül ist. Produkt I müßte, wenn diese Auffassung richtig ist, nach meinen obigen Feststellungen in alkoholischer Lösung mit einer Spur Natrium entweder Phenylessigester (in Analogie mit den dimeren Alkyl-ketencarbonsäureestern), oder α,γ-Diphenyl-acetessigester (in Analogie mit dem dimeren Keten) liefern. Ich selbst hatte bislang noch keine Gelegenheit, diese Staudingerschen Substanzen nachzuprüfen.

---

[1]) A. 252, 84 [1889]. [2]) B. 44, 532 [1911].

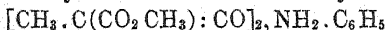
Daß aus Ketenen auch eigentliche Cyclobutandione, nämlich das Dimethyl-cyclobutandion, das Diphenyl-cyclobutandion, das Tetramethyl-cyclobutandion usw. erhalten werden, beweist, daß sich die dimeren Ketenderivate aus der dimolekularen Form infolge intermolekularer Synthese auch in Cyclobutandione umwandeln können. Diese Synthesen sind Seitenstücke der Bildung von Acetessigesterderivaten aus dem dimeren Keten (s. oben), von Aceton-dicarbonsäurederivaten aus dimeren Keten-carbonsäureestern (s. Staudinger[1]).

Mit Anilin erhielten wir aus dem dimeren Methylketen-carbonsäure-methylester ein Additionsprodukt,

$$[CH_3.C(CO_2CH_3):CO]_2, C_6H_5.NH_2,$$

das man vielleicht als Dimethyl-aceton-tricarbondimethylestersäure-anilid,

$$CH_3.CH(CO_2CH_3).CO.C(CH_3)(CO_2CH_3).CO.NH.C_6H_5,$$

auffassen kann, obschon, streng genommen, diese Auffassung erst durch anderweitige Synthese bewiesen werden müßte. Jedenfalls ergibt dieser Versuch, daß Anilin (auch im Überschuß angewendet) keine Depolymerisation, sondern wahrscheinlich Synthese aus dem dimeren Ketenderivat bewirkt, während eine Spur Natrium das letztere augenblicklich depolymerisiert, so daß Alkohol den einfachen Methylmalonester bilden kann. In anderen Fällen, wie beim einfachsten dimeren Keten, bewirkt dasselbe Reagens wiederum nicht die Depolymerisation, sondern die Synthese. Um so bemerkenswerter ist, daß Staudinger und Bereza[2]) aus dem dimeren Äthylketen-carbonsäure-äthylester (l. c. als Diketo-diäthyl-cyclobutan-dicarbonsäure-diäthylester benannt) unter den gleichen Bedingungen, unter denen der dimere Methylketen-carbonsäure-methylester die Verbindung

$$[CH_3.C(CO_2CH_3):CO]_2, NH_2.C_6H_5$$

gibt, unter Depolymerisation Äthyl-malonestersäure-anilid erhalten haben.

Diese mannigfachen Übergänge von den dimeren Ketenkörpern zu den monomeren Verbindungen durch Depolymerisation, zu unitären Verbindungen der aggregierten Moleküle durch Synthese und die Identität oder Ähnlichkeit dieser unitären Verbindungen mit den echten Cyclobutandionderivaten oder ihren Ringspaltungsprodukten verursachen die Schwierigkeit, sich auf diesem Gebiete zurecht zu finden und die Verschiedenheit der Strukturauffassungen, welche zum Ausdruck gebracht worden sind.

In diesem Zusammenhange wäre es wünschenswert gewesen, zum Abschluß dieser Arbeit das Cyclobutan-1.3-dion selbst synthetisch her-

[1]) B. 44, 521 ff. [1911]. [2]) B. 42, 4908 [1909].

zustellen und seine Verschiedenheit von dem dimeren Keten darzutun[1]). Es gelang mir bereits vor einigen Jahren, durch Kondensation von Acetondicarbonsäureester selber (14 g) mit absoluter Schwefelsäure einen wohlkrystallisierenden Körper vom Schmp. 139° (aus Alkohol umkrystallisiert 0 5 g) zu erhalten, welcher eine einbasische Säure ist (0.1156 g brauchten 7.4 ccm $^{n}/_{10}$-NaOH, ber. für $C_7H_8O_4$ 25.64 % NaOH, gef. 25.43 %), also auf Cyclobutandion-carbonsäure-äthylester stimmende Zahlen gab; jedoch ist die Ausbeute zu gering, und die Bildungsverhältnisse sind zu schwer wieder zu treffen gewesen, um diese Arbeit zum Abschluß zu bringen, welche infolge des Krieges auf günstigere Zeiten verschoben werden muß.

Experimenteller Teil.

(Bearbeitet in Gemeinschaft mit H. Kesseler[2]), O. Liesche, R. F. Müller.)

I. Synthesen mittels dialkylierter Aceton-dicarbonsäureester.

a) Darstellung von Aceton-dicarbonsäureestern.

Zur Herstellung von Aceton-dicarbonsäure-diäthylester wurde unter Anwendung mehrerer Modifikationen des Pechmannschen Verfahrens[3]) folgendermaßen gearbeitet:

330 g Citronensäure des Handels wurden gepulvert und ohne Entwässerung in ein Gemisch von 170 g rauchender Schwefelsäure (70 % SO_3-Gehalt) und 400 g konzentrierter Schwefelsäure unter Wasserkühlung eingetragen. Das Gemisch wurde auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis die Kohlenoxyd-Flamme zum ersten Male erlosch, dann auf −5° abgekühlt und mit 350 ccm Äthylalkohol allmählich versetzt, wobei die Masse infolge Ausscheidung von Acetondicarbonsäure erstarrt. Man läßt das Gemisch dann bei Zimmertemperatur 12—15 Stunden stehen, gießt auf Eis, verdünnt mit Wasser auf 2—3 l, sättigt die Lösung mit Kochsalz und schüttelt den gebildeten Ester mit Äther oder besser Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff 5—7-mal aus, wäscht den Extrakt mit verdünnter Sodalösung, verdünnter Salzsäure und Wasser, trocknet mit entwässertem Natriumsulfat und destilliert im Vakuum. Der Vorlauf, 80—120° bei 12 mm Druck, besteht hauptsächlich aus Acetessigester, die Hauptfraktion (120—140°) enthält den Acetondicarbonsäureester, der Rückstand erstarrt zum Teil krystallinisch und besteht wohl

---

[1]) Chick und Wilsmore (l. c. 1981) sagen: »*. . we venture to prophesy, that (Acetylketen), when prepared, it will resemble cyclobutan-1.3-dion in many of its reactions.« — Demgegenüber glaube ich prophezeien zu dürfen, daß, wenn Cyclobutan-1.3-dion entdeckt sein wird, es nicht einem Keten, sondern den von mir beschriebenen Dialkyl-cyclobutan-1.3-dionen in seinem Verhalten gleichen wird.

[2]) Inaugural-Dissertation, Bonn 1910. [3]) A. 261, 151 [1891].

aus Kondensationsprodukten des Aceton-dicarbonsäureesters. Die Hauptfraktion wird nochmals fraktioniert und gibt bei 138° und 12 mm Druck 120 g reinen Aceton-dicarbonsäure-diäthylester.

Zur Darstellung des Methylesters der Aceton-dicarbonsäure empfiehlt es sich, anders zu verfahren; man isoliert die Acetondicarbonsäure und verestert sie mittels Methylalkohols und HCl-Gas:

200 g gepulverte Citronensäure des Handels wurden in ein Gemisch aus 130 g rauchender (ca. 70 % SO_3-Gehalt) und 220 g konzentrierter Schwefelsäure eingetragen und das Gemisch auf dem Wasserbad erwärmt, bis die CO-Flamme zum ersten Male erlischt. Nach Abkühlen auf etwa —10° wird die ausgeschiedene Acetondicarbonsäure, am besten in einem Kälteraum, auf Asbest abgenutscht, auf Tonteller gestrichen und in Vakuumexsiccatoren getrocknet. Die so vorbereitete Säure wird in 200 ccm Methylalkohol (absolut) gelöst, bezw. suspendiert und mit HCl-Gas gesättigt, nach etwa 12-stündigem Stehen aufgearbeitet wie oben. Ausbeute an reinem Acetondicarbonsäuredimethylester 75 g.

b) Darstellung der Dialkyl-aceton-dicarbonsäureester.

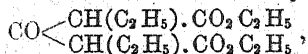
Zur Herstellung der Dialkylacetondicarbonsäureester wurde folgenderart verfahren:

50 g Aceton-dicarbonsäure-dimethylester werden mit 83 g Jodmethyl und 50 g Methylalkohol (absolut) gemischt und das auf dem Wasserbad erwärmte Gemisch aus einem Tropftrichter am Rückflußkühler innerhalb etwa einer Stunde mit einer Lösung von 13.2 g Natrium in 130 ccm Methylalkohol (absolut) versetzt. Der Alkohol wird dann abdestilliert, zuletzt unter vermindertem Druck, der Rückstand mit Tetrachlorkohlenstoff versetzt, das so in reiner Form ausgeschiedene und unmittelbar wieder mittels Dimethylsulfats in Jodmethyl umwandelbare Jodnatrium abgesogen, die CCl_4-Lösung einmal mit Wasser ausgeschüttelt, durch ein trocknes Filter gegossen und destilliert.

Man erhält so 50 g *symm.* Dimethyl-aceton-dicarbonsäure-dimethylester, $CO<\begin{matrix}CH(CH_3).CO_2CH_3\\CH(CH_3).CO_2CH_3\end{matrix}$, Sdp. 125° bei 9 mm Druck.

Analog wurden dargestellt: Dimethyl-aceton-dicarbonsäure-diäthylester, $CO<\begin{matrix}CH(CH_3).CO_2C_2H_5\\CH(CH_3).CO_2C_2H_5\end{matrix}$, Sdp. 128° bei 12 mm Druck.

Diäthyl-aceton-dicarbonsäure-diäthylester,

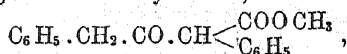
$$CO<\begin{matrix}CH(C_2H_5).CO_2C_2H_5\\CH(C_2H_5).CO_2C_2H_5\end{matrix},$$

Sdp. 150° bei 12 mm Druck. Diisopropyl-aceton-dicarbonsäure-diäthylester, $CO<\begin{matrix}CH(C_3H_7).CO_2C_2H_5\\CH(C_3H_7).CO_2C_2H_5\end{matrix}$, Sdp. 162° bei 16 mm Druck. Die Ausbeute an diesem Ester ist unbefriedigend,

indem die Umsetzung des Isopropyljodids mit dem Dinatrium-aceton dicarbonsäureester träge verläuft. Diallyl-aceton-dicarbonsäure-diäthylester, $CO<\begin{smallmatrix} CH(C_3H_5).CO_2C_2H_5 \\ CH(C_3H_5).CO_2C_2H_5 \end{smallmatrix}$, Sdp. 150° bei 15 mm Druck, entsteht mittels Allylbromids gleichfalls nur in mäßiger Ausbeute.

Versuch zur Darstellung von Diphenyl-aceton-dicarbonsäureester.

Da die Diphenyl-acetondicarbonsäureester durch Einführung der Phenylgruppen in Aceton-dicarbonsäureester nicht dargestellt werden können, versuchten wir deren Synthese zu bewerkstelligen:

20 g Dibenzylketon, $C_6H_5.CH_2.CO.CH_2.C_6H_5$, wurden in 150 ccm Eitel-Äther mit 4.4 g feinem Natriumdraht mit 17.2 g Kohlensäure-methylester versetzt und 12 Stunden sich selbst überlassen, dann mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, Äther abgehoben, getrocknet. Der Äther hinterließ ein Öl, das beim Behandeln mit starker Natronlauge zum Teil fest wurde, die halbfeste Masse wurde mit eiskaltem Alkohol und Äther gewaschen und ergab 7.5 g weiße Krystalle eines Natriumsalzes, aus welchem durch Zersetzung mit Mineralsäuren eine aus Ligroin in langen, farblosen Nadeln krystallisierende, bei 59—60° schmelzende Substanz erhalten wurde, die sich als α, γ-Diphenyl-acetessigsäure-methylester,

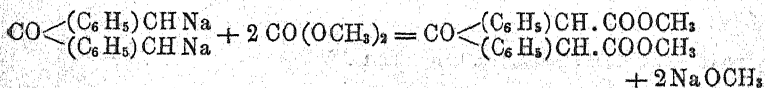
$$C_6H_5.CH_2.CO.CH<\begin{smallmatrix} COOCH_3 \\ C_6H_5 \end{smallmatrix},$$

erwies, wie durch die Analyse und durch anderweitige Synthese dieser Substanz aus Phenyl-essigsäure-methylester und Natriummethylat erwiesen wurde.

50 g Phenyl-essigsäure-methylester, $C_6H_5.CH_2.COOCH_3$, wurden mit 18 g Natriummethylat durchgeschüttelt und 30 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt, abgekühlt, mit 30 prozentiger Essigsäure zersetzt: der ausgeschiedene feste Körper gab nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin 13 g Nadeln vom Schmp. 59—60°, die sich mit den aus Dibenzylketon und Kohlensäureester erhaltenen als identisch erwiesen, also gleichfalls α, γ-Diphenyl-acetessigsäure-methylester waren.

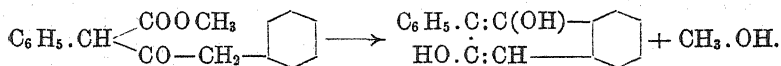
0.3171 g Sbst.: 0.8982 g CO_2, 0.1707 g H_2O.

$C_{17}H_{16}O_3$. Ber. C 77.35, H 6.01.
Gef. » 77.23, » 6.02.

Die Synthese aus Dibenzylketon mit Kohlensäureester, welche nach dem Schema:

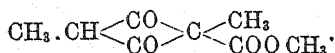
$$CO<\begin{smallmatrix} (C_6H_5)CHNa \\ (C_6H_5)CHNa \end{smallmatrix} + 2\,CO(OCH_3)_2 = CO<\begin{smallmatrix} (C_6H_5)CH.COOCH_3 \\ (C_6H_5)CH.COOCH_3 \end{smallmatrix} + 2\,NaOCH_3$$

in Anlehnung an die von Claisen[1]) bewirkte Kondensation von Oxalester mit Dibenzylketon zu Oxalyl-dibenzylketon beabsichtigt war, ist also bei einer ersten Phase stehen geblieben, nämlich bei dem α, γ-Diphenyl-acetessigester; letzterer reagiert, wie durch einen besonderen Versuch festgestellt wurde, mit Natrium und Kohlensäureester nicht weiter.

Durch Kondensation mit kalter konzentrierter Schwefelsäure wird α,γ-Diphenyl-acetessigsäure-methylester nicht, wie nach dem weiter unten beschriebenen Verhalten der Dialkyl-aceton-dicarbonsäureester vermutet werden könnte, in Diphenyl-cyclobutandion, sondern in das bereits von Volhard[2]) aus Diphenyl-acetessigsäure-äthylester bei Behandlung mit Schwefelsäure erhaltene 2-Phenyl-1.3-dioxy-naphthalin umgewandelt:

$$C_6H_5.CH\langle{COOCH_3 \atop CO-CH_2-C_6H_4} \longrightarrow {C_6H_5.C:C(OH)-C_6H_4 \atop HO.C:CH-} + CH_3.OH.$$

3 g α, γ-Diphenyl-acetessigsäure-methylester wurden in 30 g konzentrierter Schwefelsäure gelöst und nach 10-stündigem Stehen auf Eis gegossen; es fielen 2.9 g einer farblosen Substanz aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Chloroform bei 165—166° schmolz und auch sonst die Eigenschaften des von Volhard (l. c.) beschriebenen Phenyl-naphthoresorcins zeigte.

c) Kondensation der Dialkyl-aceton-dicarbonsäureester zu Dialkyl-cyclobutandion-carbonsäureestern und Dialkyl-dialkoxy-pyronen.

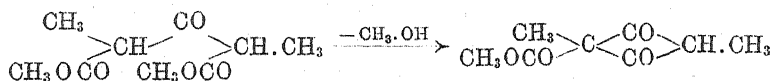
1) Dimethyl-cyclobutandion-carbonsäure-methylester,

$$CH_3.CH\langle{CO \atop CO}\rangle C\langle{CH_3 \atop COOCH_3}.$$

48 g Dimethyl-aceton-dicarbonsäure-methylester wurden unter Turbinieren und Eiskühlung in 200 g Schwefelsäure-Monohydrat eingetragen; die Mischung wurde 24 Stunden sich selbst überlassen. Um die beim ruhigen Stehen zuweilen beobachtete Entmischung der Lösungen zu vermeiden, wurde der Mischung geglühte trockene Kieselgur zugesetzt, jedoch ist dieser Zusatz bei häufigerem Umschütteln und anfänglich sehr gutem Durchmischen der Masse entbehrlich. Danach wird die Mischung in das mehrfache Volumen gemahlenes Eis gegeben, die feinkörnige Ausscheidung abgenutscht und letztere zweckmäßig mit Chloroform aufgenommen; war Kieselgur zugesetzt, so muß man diese nunmehr von der Chloroformlösung absaugen.

---

[1]) A. 284, 250 [1894]. [2]) A. 296, 2 [1897].

Die Chloroformlösung wird mehrfach mit Sodalösung ausgeschüttelt und die sodaalkalische Lösung mit Salzsäure gefällt. Man erhält so 18 g trockenen, schon ziemlich reinen Dimethyl-cyclobutan-dion-carbonsäure-methylester, welcher sich nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3OCO \end{matrix}\!>\!CH\!<\!\begin{matrix} CO \\ \end{matrix}\!>\!CH.CH_3 \quad \text{(}CH_3OCO\text{ an beiden Carbonylen)} \xrightarrow{-CH_3.OH} \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3OCO \end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\!>\!CH.CH_3$$

gebildet hat. Die Ausbeuten sind je nach der Reinheit des angewendeten Esters — wie früher erwähnt, sind die durch Alkylierung der Aceton-dicarbonsäureester erhaltenen Dialkyl-aceton-dicarbonsäureester immer mit mehr oder weniger monalkylierten und trialkylierten Estern verunreinigt — und nach der Sorgfalt des Arbeitens bei der Kondensation und Aufarbeitung schwankend. Auch die Konzentration der zur Synthese verwendeten Schwefelsäure und die Dauer der Einwirkung sind von Einfluß[1]).

Der rohe, exsiccatortrockene Dimethyl-cyclobutandion-carbonsäuremethylester wird am besten aus Methylalkohol — auf 1 g etwa 12 ccm heißen Alkohol — umkrystallisiert und schmilzt dann bei 156—157°. Er ist eine Säure, die sich in Carbonatlösungen unter Aufschäumen auflöst und aus alkalischen Lösungen durch CO_2 auch bei langem Durchleiten nicht ausgefällt wird; er titriert sich einbasisch:

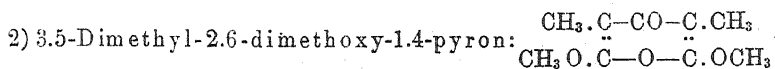
0.1978 g Sbst.: 0.4055 g CO_2, 0.1069 g H_2O. — 0.2888 g Sbst.: 0.5902 g CO_2, 0.1539 g H_2O. — 0.1741 g brauchten (Indicator Phenolphthalein) 10.1 ccm $^n/_{10}$-NaOH. — 0.2366 g Sbst. brauchten 14.0 ccm $^n/_{10}$-NaOH.

$C_8H_{10}O_4$.	Ber. C 56.06,	H 5.88,	NaOH 23.53.
	Gef. » 55.91, 55.74,	» 6.04, 5.96,	» 23.2, 23.7.

[1]) Aus einem Gemisch von 20 g Dimethyl-aceton-dicarbonsäuremethylester mit 70 g Schwefelsäure, welche 13% SO_3 enthielt, wurde nach 12-stündigem Stehen im Kälteschrank, Verdünnen mit Eis, Ausäthern der sauren Flüssigkeit, Extrahieren des Äthers mit Soda (zur Entfernung des Dimethylcyclobutandion-carbonsäure-methylesters), Verdunsten des Äthers und Fällen mit Petroläther eine krystallinische Substanz erhalten, welche nach dem Umkrystallisieren aus wäßrigem Aceton bei 67—68° schmolz, nach dem Zerstören mit Salpetersäure starke Schwefelsäurereaktion gab und bei Zimmertemperatur nur kurze Zeit haltbar war, indem sie zu einem Öl zerfloß. Das Molgewicht in Benzol durch Gefrierpunkt bestimmt ergab sich zu 260, 257, 257. Vermutlich lag ein Schwefelsäureester der Dimethyl-aceton-dicarbonestersäure, etwa

$$\begin{matrix} O\text{——}SO_2\text{——}O \\ C{=}C(CH_3)\text{—}CO \\ CH(CH_3).CO_2CH_3 \end{matrix}$$

, vor.

2) 3.5-Dimethyl-2.6-dimethoxy-1.4-pyron: $\begin{matrix} CH_3.\ddot{C}-CO-\ddot{C}.CH_3 \\ CH_3O.C-O-C.OCH_3 \end{matrix}$.

Schüttelt man die verdünnte schwefelsaure Lösung, welche vom Cyclobutandionderivat abgesogen ist, mehrfach mit Chloroform aus und setzt die Ausschüttelung schließlich noch nach dem Alkalisieren der Flüssigkeit fort, so hinterläßt das Chloroform ein Öl, welches nach einigem Stehen erstarrt. Die Krystalle von dem Öl abgepreßt, lassen sich aus heißem Wasser, Amyläther und Benzol gut umkrystallisieren. Sie sind in Äther schwer löslich, leichter in Alkohol, leicht in Chloroform und sehr leicht in verdünnten Säuren und werden aus der sauren Lösung durch Soda oder Natronlauge wieder gefällt. Ein aus Benzol umkrystallisiertes Präparat bildet große Krystallbündel prismatischer Form und schmilzt bei 165°. Die schwach basischen Eigenschaften charakterisieren die Substanz als ein Pyronderivat, und die Analyse ergibt, daß der Körper aus Dimethyl-acetondicarbonsäure-dimethylester durch Abspaltung von ein Mol. Wasser entstanden ist.

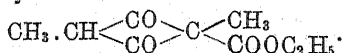
In der oben beschriebenen Mischung sind aus 48 g Dimethylaceton-dicarbonsäureester neben 18 g des durch Alkoholabspaltung entstandenen Dimethyl-cyclobutandion-carbonsäure-methylesters 4.3 g des durch Wasserabspaltung gebildeten Dimethyl-dimethoxy-pyrons erhalten worden.

0.2037 g Sbst.: 0.4323 g CO_2, 0.1228 g H_2O. — 0.2322 g Sbst.: 0.4942 g CO_2, 0.1350 g H_2O.

$C_9H_{12}O_4$. Ber. C 58.15, H 6.51.
Gef. » 57.88, 58.05, » 6.74, 6.50.

Beim Vermischen von 0.9 g Dimethyl-dimethoxy-pyron in Äther-Alkohol mit einer ätheralkoholischen Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure (2.0 g) wurden 1.6 g gelbes Krystallpulver erhalten, das hygroskopisch war und bei der Platinbestimmung 23.9% Platin ergab. Theorie für $(C_9H_{12}O_4)_2,PtCl_6H_2 = 25.06\%$ Platin.

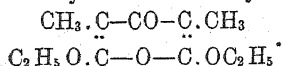
3) Dimethyl-cyclobutandion-carbonsäure-äthylester,

$$CH_3.CH<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C<\begin{matrix}CH_3\\COOC_2H_5\end{matrix}.$$

Dieses Produkt ist schon früher von Schroeter und Stassen beschrieben worden; jedoch konnte die Ausbeute erheblich gesteigert und das entsprechende Pyronderivat als Nebenprodukt gefaßt werden.

78 g frisch dargestellter Dimethyl-aceton-dicarbonsäurediäthylester wurden unter Turbinieren bei einer 6° nicht übersteigenden Temperatur in 190 ccm Schwefelsäure-monohydrat eingetragen, 4 Stdn. weitergerührt und dann 20 Stdn. verschlossen stehen ge-

lassen, auf Eis gegossen und der entstehende Krystallbrei samt Flüssigkeit mehrmals mit zusammen etwa 700 ccm Chloroform ausgeschüttelt. Die Chloroformauszüge werden dreimal mit je 100 ccm 2-*n*. Sodalösung ausgeschüttelt, die Sodalösung gibt mit verdünnter Salzsäure gefällt den Dionester in einer Ausbeute von 30 g trockenen Rohproduktes, welches nach dem Umkrystallisieren aus 80-prozentigem Alkohol (längeres Kochen des Produktes mit wasserhaltigem Alkohol ist zu vermeiden, s. w. u.) bei 133—135° schmilzt. Analyse, Mol.-Gewichtsbestimmung und einige Eigenschaften dieser Substanz sind schon früher beschrieben worden. Es sei nochmals darauf verwiesen, daß diese wohlkrystallisierende Substanz in nicht ganz reinem Zustande eine Haltbarkeit von nur wenigen Tagen hat, sie zerfließt dann, auch wenn sie im Exsiccator aufbewahrt wird, und gibt Umwandlungsprodukte von nicht saurer oder nur schwach saurer Natur. Auch wohlgereinigte Proben sind nur begrenzt haltbar; die Substanz hat also Neigung zu inter- oder intramolekularen Umwandlungen.

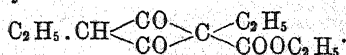
4) 3.5-Dimethyl-2.6-diäthoxy-1.4-pyron,

$$\begin{array}{c} CH_3.\overset{}{C}\text{—}CO\text{—}C.CH_3 \\ \| \qquad\qquad \| \\ C_2H_5O.C\text{—}O\text{—}C.OC_2H_5 \end{array}.$$

Die vom Dimethyl-cyclobutandion-carbonsäure-äthylester befreite Chloroformlösung hinterläßt beim Eindampfen ein Öl, das krystallinisch erstarrt; nach dem Abpressen auf Ton wurden 12 g farblose Krystalle erhalten, die in Alkohol, Äther, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform und Eisessig leicht löslich sind. Aus Schwefelkohlenstoff, Ligroin, Amyläther und heißem Wasser läßt der Körper sich gut umkrystallisieren und schmilzt nach mehrmaligem Umkrystallisieren bei 87—88°. Er ist in Salzsäure leicht löslich, durch Soda wird er wieder ausgefällt. Dieses Verhalten nebst den Ergebnissen der Mol.-Gewichtsbestimmungen und Analysen führen zu der in der Überschrift aufgestellten Pyronformel:

0.2026 g Sbst.: 0.4649 g CO_2, 0.1389 g H_2O. — 0.2244 g Sbst.: 0.5157 g CO_2, 0.1546 g H_2O. — 27.721 g Benzol gaben mit 0.1475 g Sbst. $\Delta = 0.118°$. — 27.721 g Benzol gaben mit 0.3184 g Sbst. $\Delta = 0.216°$.

$C_{11}H_{16}O_4$. Ber. C 62.26, H 7.55.
Gef. » 62.54, 62.63, » 7.63, 7.66.
Mol.-Gew. Ber. 212. Gef. 223, 223.

5) Diäthyl-cyclobutandion-carbonsäure-äthylester,

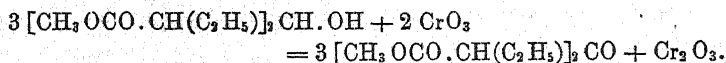
$$C_2H_5.CH{<}{}^{CO}_{CO}{>}C{<}{}^{C_2H_5}_{COOC_2H_5}.$$

50 g Diäthyl-aceton-dicarbonsäure-diäthylester wurden unter Rühren und Kühlen in 150 g Schwefelsäure-monohydrat ein-

getragen und der Mischung geglühte Kieselgur bis zur breiigen Konsistenz hinzugefügt. Die Aufarbeitung geschah wie oben: die nach 24 Stunden mit Eis verdünnte Mischung wurde abgesogen, der Niederschlag mit verdünnter Sodalösung mehrmals ausgewaschen und der Diäthyl-cyclobutandion-carbonsäure-äthylester aus der Sodalösung mit verdünnter Salzsäure ausgefällt; Ausbeute an Rohprodukt 30.6 g, d. i. 74 % der Theorie auf reinen *symm.*-Diäthyl-aceton-dicarbonsäureester berechnet, da letzterer aber stets Mono- und Triäthyl-aceton-dicarbonsäureester in wechselnden Mengen enthält, ist die Ausbeute relativ noch größer. Der Diäthyl-cyclobutandion-carbonsäure-äthylester ist leicht löslich in Äther, Methyl- und Äthylalkohol und warmem Wasser; er läßt sich aus Ligroin oder Essigäther umkrystallisieren und bildet lange Nadeln vom Schmp. 101.5—102.5°. Mit Natronlauge und Phenolphthalein titriert er sich scharf einbasisch; in reinem Zustande und gut verschlossenen Präparatengläsern hält er sich länger als der Dimethyl-cyclobutandion-carbonsäure-äthylester.

0.2444 g Sbst.: 0.5566 g CO_2, 0.1605 g H_2O. — 0.3142 g Sbst. brauchten 14.75 ccm $^n/_{10}$-NaOH.

$C_{11}H_{16}O_4$. Ber. C 62.66, H 7.55, NaOH 18.87.
Gef. » 62.12, » 7.35, » 18.77.

Auch der Methylester der Diäthyl-cyclobutandion-carbonsäure wurde dargestellt, und zwar aus einem Diäthyl-aceton-dicarbonsäure-dimethylester, der synthetisch in folgender Art dargestellt war: α,α'-Diäthyl-β-oxy-glutarsäure-dimethylester wurde aus 20 g α-Brombuttersäure-methylester, 5 g Ameisensäure-methylester und 7.5 g Zink nach dem Verfahren von Reformatzky[1]) hergestellt. Es wurden 9 g des synthetischen Esters erhalten, der unter 16 mm Druck bei 143° siedete; 5 g dieses Esters wurden in 15 ccm Eisessig gelöst und mit 1.4 g Chromsäure, gleichfalls in 15 ccm Eisessig gelöst, versetzt. Unter Selbsterwärmung vollzog sich die Reaktion, welche durch kurzes Erwärmen auf dem Wasserbade vollendet wurde. Dann wurde mit Wasser verdünnt, mit Soda neutralisiert, der Ester mit Kochsalz ausgesalzen, mit Äther extrahiert und rektifiziert: bei 12 mm Druck wurde eine Fraktion 140—144° erhalten, welche nicht ganz reiner Diäthyl-aceton-dicarbonsäure-dimethylester war, entstanden nach der Gleichung:

$$3\,[CH_3OCO.CH(C_2H_5)]_2CH.OH + 2\,CrO_3 = 3\,[CH_3OCO.CH(C_2H_5)]_2CO + Cr_2O_3.$$

Dieses Rohprodukt wurde mit Schwefelsäure kondensiert und aufgearbeitet wie oben: aus 4 g wurden 1.4 g krystallinischer Diäthyl-

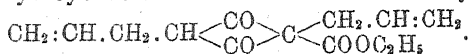
[1]) C. **1902**, II, 107.

cyclobutandion-carbonsäure-methylester erhalten, der nach dem Umkrystallisieren aus Essigester bei 113.5—116° schmolz, noch nicht ganz rein war und deshalb nur kurze Zeit krystallinisch blieb. Jedoch gaben die alsbald nach dem Umkrystallisieren ausgeführten Analysen befriedigende Zahlen:

0.2284 g Sbst.: 0.5055 g CO_2, 0.1442 g H_2O. — 0.1764 g Sbst. brauchten 8.75 ccm $^n/_{10}$-NaOH.

$C_{10}H_{14}O_4$. Ber. C 60.60, H 7.07, NaOH 20.20.
Gef. » 60.35, » 7.06, » 19.84.

6) Diallyl-cyclobutandion-carbonsäure-äthylester,

$$CH_2:CH.CH_2.CH\left\langle{CO \atop CO}\right\rangle C\left\langle{CH_2.CH:CH_2 \atop COOC_2H_5}\right. .$$

Aus 10 g Diallyl-acetondicarbonsäure-diäthylester entstand bei der mehrfach beschriebenen Kondensation mit Schwefelsäure ein Produkt, das zunächst schmierig und erst nach nochmaligem Umfällen aus Sodalösung mit Salzsäure krystallinisch erhalten wurde. Aus warmem Ligroin kommt die Substanz zunächst gallertartig heraus, verwandelt sich aber allmählich in kleine Krystalle, die bei 105—107.5° schmolzen; die Ausbeute ist nicht befriedigend. Die Titration mit Natronlauge gab die erwarteten Zahlen:

0.2558 g Sbst. brauchten 10.68 ccm $^n/_{10}$-NaOH.

$C_{13}H_{16}O_4$. Ber. NaOH 16.95. Gef. NaOH 16.70.

Die Substanz entfärbt sofort Permanganat und Brom; ein krystallinisches Bromadditionsprodukt konnte wegen der alsbald unter HBr-Entwicklung eintretenden Zersetzung nicht isoliert werden.

Aus Diisopropyl-aceton-dicarbonsäureester konnte bei einem diesbezüglichen Versuch ein krystallinisches Kondensationsprodukt nicht erhalten werden.

d) Umwandlungen und Ringspaltungen der Dialkyl-cyclobutandion-carbonsäureester.

Wie schon erwähnt wurde, sind die Dialkyl-cyclobutandion-carbonsäureester besonders in feuchtem Zustande mehr oder weniger unbeständig und zerfließen zu Ölen von nur noch schwach saurem Charakter. Diese Umwandlungen können auf intramolekulare Atomverschiebungen, teilweise aber auch auf die Einwirkung des Wassers zurückgeführt werden.

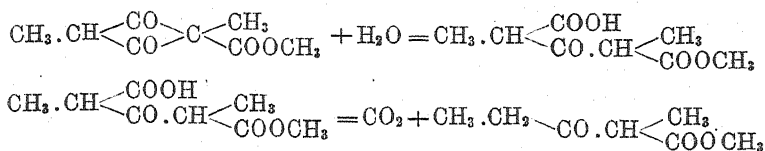
1. Einwirkung von Wasser und wäßrigem Alkohol in der Wärme auf Dimethyl-cyclobutandion-carbonsäure-methylester: Kocht man den Ester mit einem Gemisch aus 2 Tln. Methylalkohol und 1 Tl. Wasser, so verschwindet allmählich die

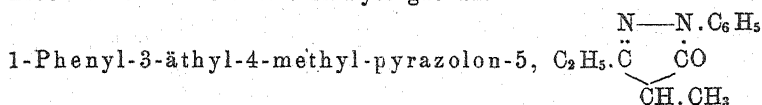
Acidität des Esters unter Entweichen von CO_2. Noch vollständiger tritt diese Zersetzung beim Kochen mit reinem Wasser ein:

2 g Dimethyl-cyclobutandion-carbonsäure-methylester wurden mit 100 ccm Wasser 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht und das dabei entweichende CO_2-Gas in Barytwasser aufgefangen; es wurden 2.35 g CO_3Ba erhalten, entsprechend 0.528 g CO_2, berechnet für Abspaltung von 1 Mol. CO_2 0.518 g. Das im Wasser verteilte Öl wurde mit Äther gesammelt, getrocknet und fraktioniert: bei 12 mm Druck wurden 0.7 g Destillat vom Sdp. 80° erhalten.

Dieses Produkt wurde durch Pyrazolon-Kondensation als α-Propionyl-propionsäure-methylester erwiesen, der sich nach folgender Gleichung bildet:

$$CH_3.CH{<}^{CO}_{CO}{>}C{<}^{CH_3}_{COOCH_3} + H_2O = CH_3.CH{<}^{COOH}_{CO.CH{<}^{CH_3}_{COOCH_3}}$$

$$CH_3.CH{<}^{COOH}_{CO.CH{<}^{CH_3}_{COOCH_3}} = CO_2 + CH_3.CH_2{\backslash}CO.CH{<}^{CH_3}_{COO\,CH_3}$$

Das Öl wurde mit 0.5 g Phenylhydrazin im Wasserbade und dann im Ölbade bei 140° erhitzt; die beim Erkalten sich abscheidenden Krystalle wurden mit Äther gewaschen und schmolzen nach dem Trocknen bei 111.5°. Die Analyse gab auf

1-Phenyl-3-äthyl-4-methyl-pyrazolon-5, $C_2H_5.\overset{\displaystyle N \text{——} N.C_6H_5}{C \qquad CO}$ mit $\underset{CH.CH_3}{\smile}$

stimmende Zahlen:

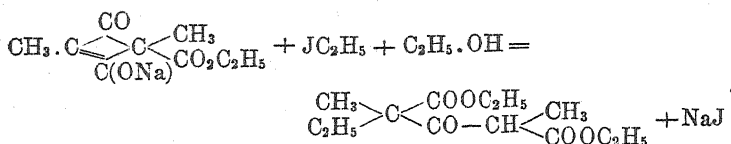
0.1796 g Sbst.: 21.8 ccm N (19°, 751 mm).

$C_{12}H_{14}N_2O$. Ber. N 13.9. Gef. N 14.0.

2) Bildung der Trialkyl-aceton-dicarbonsäureester aus den Na-Dialkyl-cyclobutandion-carbonsäureestern mit Jodalkylen.

Ähnliche Spaltungen wie durch Wasser erleiden die Cyclobutandion-carbonsäureester bei der Einwirkung von Halogenalkylen auf die alkoholischen Lösungen ihrer Natriumsalze, wie schon Schroeter und Stassen früher zeigten. Es läßt sich hierauf eine Methode zur Herstellung reiner trialkylsubstituierter Aceton-dicarbonsäureester aufbauen, wie aus den folgenden Beispielen hervorgeht, für welche die nachstehend formulierte Umsetzung des Natrium-Dimethyl-cyclobutandion-carbonsäureesters mit Jodäthyl das Paradigma bildet:

$$CH_3.C\overset{CO}{\underset{C(ONa)}{\lessgtr}}C<\begin{matrix}CH_3\\CO_2C_2H_5\end{matrix} + JC_2H_5 + C_2H_5.OH =$$

$$\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}>C<\begin{matrix}COOC_2H_5\\CO-CH<\begin{matrix}CH_3\\COOC_2H_5\end{matrix}\end{matrix} + NaJ$$

Dimethyl-äthyl-aceton-dicarbonsäure-diäthylester,
$C_2H_5OOC.CH(CH_3).CO.C(CH_3)(C_2H_5).COOC_2H_5$.

3 g Dimethyl-cyclobutandion-carbonsäure-äthylester wurden mit 10 ccm Alkohol, welche 0.37 g Natrium enthielten, und mit 3.5 g Jodäthyl einige Stunden gekocht, der Alkohol abdestilliert, der Rückstand mit Wasser gewaschen, mit Äther aufgenommen, getrocknet und fraktioniert. Es ergaben sich 3 g Öl vom Sdp. 150° bei 15 mm Druck:

0.1553 g Sbst.: 0.3438 g CO_2, 0.1150 g H_2O.

$C_{13}H_{22}O_5$. Ber. C 60.46, H 8.42.
Gef. » 60.38, » 8.28.

Dimethyl-benzyl-aceton-dicarbonsäure-äthylester,
$C_2H_5OOC.CH(CH_3).CO.C(CH_3)(CH_2C_6H_5).COOC_2H_5$.

Aus 3 g Dimethyl-butandion-carbonsäure-äthylester, 10 ccm Alkohol, 0.37 g Natrium und 2.5-Benzylchlorid wurden 4 g des Dimethyl-benzyl-Produktes vom Sdp. 195—196° bei 14 mm Druck erhalten.

0.3324 g Sbst.: 0.8206 g CO_2, 0.2236 g H_2O.

$C_{18}H_{24}O_5$. Ber. C 67.50, H 7.50.
Gef. » 67.35, » 7.52.

Triäthyl-aceton-dicarbonsäureester,
$C_2H_5OOC.CH(C_2H_5).CO.C(C_2H_5)_2.COOC_2H_5$.

Aus 3 g Diäthyl-cyclobutandion-carbonsäure-äthylester mit Natriumalkoholat und Jodäthyl wurden 3 g des obigen Körpers als bei 163° unter 13 mm Druck siedendes Öl erhalten.

0.1643 g Sbst.: 0.3733 g CO_2, 0.1332 g H_2O.

$C_{15}H_{26}O_5$. Ber. C 62.94, H 9.09.
Gef. » 62.96, » 9.06.

Diäthyl-methyl-aceton-dicarbonsäureester,
$C_2H_5OOC.CH(C_2H_5).CO.C(CH_3)(C_2H_5).COOC_2H_5$.

Sdp. 152° bei 15 mm Druck.

0.1359 g Sbst.: 0.3066 g CO_2, 0.1096 g H_2O.

$C_{14}H_{24}O_5$. Ber. C 61.76, H 8.82.
Gef. » 61.53, » 9.23.

Diäthyl-benzyl-aceton-dicarbonsäureester,
$C_2H_5OOC.CH(C_2H_5).CO.C(C_2H_5)(CH_2.C_6H_5).COOC_2H_5$.

Sdp. 206—207° bei 15 mm Druck.

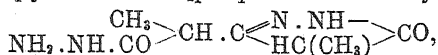
0.2441 g Sbst.: 0.6180 g CO_2, 0.1782 g H_2O.

$C_{20}H_{28}O_5$. Ber. C 68.96, H 8.05.
Gef. » 69.05, » 8.16.

Spaltungen des Cyclobutandionrings treten auch beim Behandeln der Carbonsäureester mit Hydrazin, Hydroxylamin und Anilin auf.

3) Einwirkung von Hydrazin auf Dimethyl-cyclobutandion-carbonsäure-äthylester.

4-Methyl-pyrazolon-5-[propionsäure-3-hydrazid],

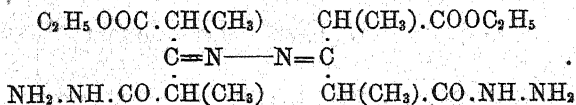
$$\overset{CH_3}{NH_2.NH.CO}{>}CH.C{<}^{N.NH-}_{HC(CH_3)}{>}CO,$$

bildet sich bei der Behandlung von Dimethyl-cyclobutandion-carbonsäure-äthylester mit unverdünntem Hydrazin-Hydrat. Dabei tritt starke Selbsterwärmung ein; zum Schluß wird einige Zeit erwärmt, der Überschuß an Hydrazin im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure verdunstet, der Rückstand durch Anreiben mit wenig Wasser umkrystallisiert. Der Körper schmilzt bei 210—213°. Beweisend für die obige Formel ist, daß dieselbe Substanz in reinerer Form aus Dimethylacetondicarbonsäureester mit überschüssigem Hydrazin-Hydrat entsteht; sie schmilzt so dargestellt bereits nach zweimaligem Umkrystallisieren bei 212—213°, das Gemisch der auf den beiden Wegen hergestellten Substanzen schmolz bei 211—213°, wodurch ihre Identität nachgewiesen ist. Analysiert wurde nur die erste, etwas verunreinigte Substanz:

0.1435 g Sbst.: 0.2444 g CO_2, 0.0913 g H_2O. — 0.0964 g Sbst. 25.3 ccm N (13°, 767 mm).

$C_7H_{12}N_4O_2$. Ber. C 45.95, H 6.52, N 30.42.
Gef. » 46.45, » 7.11, » 31.61.

Läßt man Hydrazinhydrat in methylalkoholischer Lösung auf den Dimethyl-cyclobutandion-carbonsäureester einwirken, so ist die Reaktion weniger heftig und weitgehend und man erhält:

Dimethyl-aceton-dicarbonestersäurehydrazid-azin,

$$\begin{array}{ccc} C_2H_5OOC.CH(CH_3) & & CH(CH_3).COOC_2H_5 \\ & C{=}N{-}{-}N{=}C & \\ NH_2.NH.CO.CH(CH_3) & & CH(CH_3).CO.NH.NH_2 \end{array}$$

6 g Dionester wurden in 30 ccm einer 5-prozentigen methylalkoholischen Hydrazinhydrat-Lösung aufgelöst; es tritt schwache Selbst-

erwärmung auf. Nach kurzem Erwärmen wurde der Alkohol abdestilliert und der Rückstand mit wenig Wasser verrieben, wobei er krystallinisch erstarrt; Ausbeute 6 g. In organischen Solvenzien ist der Körper im allgemeinen schwer löslich, aus siedendem Wasser krystallisiert er in langen Nadeln, welche nach 6-maligem Umkrystallisieren konstanten Schmp. 134° zeigten und stimmende Analysen gaben:

0.1356 g Sbst.: 0.2514 g CO_2, 0.0914 g H_2O. — 0.0741 g Sbst.: 12.2 ccm N (17°, 767 mm).

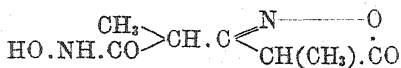
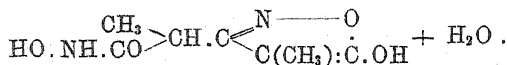
$C_{18}H_{32}N_6O_6$. Ber. C 50.47, H 7.50, N 19.62.
Gef. » 50.56, » 7.54, » 19.56.

4) Hydroxylamin wirkt ebenfalls ringspaltend auf die Dionester ein:

4-Methyl-oxazolon-5-[propionhydroxamsäure-3],

$$\underset{HO.NH.CO}{\overset{CH_3}{}} \!>\! CH.C \!\begin{array}{l} \lessdot N \text{———} O \\ \lessdot CH(CH_3).\dot{C}O \end{array}$$

oder

$$\underset{HO.NH.CO}{\overset{CH_3}{}} \!>\! CH.C \!\begin{array}{l} \lessdot N \text{———} O \\ \lessdot C(CH_3):\dot{C}.OH \end{array} + H_2O.$$

1.7 g Dimethyl-cyclobutandion-carbonsäure-methylester wurden mit 3 g Krystallsoda und 20 ccm Wasser gelöst und mit 1.4 g Hydroxylamin-Chlorhydrat versetzt; nach eintägigem Stehen waren 1.7 g farblose, rosettenförmige Prismen auskrystallisiert, die nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 152—153° unter Zersetzung schmolzen. Sie gaben die sehr starke Eisenchloridreaktion der Hydroxamsäuren; eine Methoxylgruppe enthält die Substanz nicht mehr; bei der Titration mit Phenolphthalein und Natronlauge gibt sie nicht scharfen Umschlag, verbraucht jedoch mehr als 1 Mol. NaOH. Diese Feststellungen, die Ergebnisse der Analyse und der Vergleich mit der Einwirkung von Hydrazin auf Dimethyl-cyclobutandion-carbonsäure-äthylester (s. oben Methyl-pyrazolon-propionsäure-hydrazid) machen die obigen Formeln für das Einwirkungsprodukt von Hydroxylamin wahrscheinlich; eine Krystallwasserbestimmung ließ sich wegen der Zersetzlichkeit der Substanz beim Erhitzen nicht ausführen.

0.2644 g Sbst.: 0.3974 g CO_2, 0.1433 g H_2O. — 0.2043 g Sbst.: 24.2 ccm N (18°, 757 mm).

$C_7H_{10}O_4N_2, H_2O$. Ber. C 41.17, H 5.87, N 13.70.
Gef. » 40.99, » 6.02, » 13.84.

5) Einwirkung von Anilin auf Diäthyl-cyclobutandion-carbonsäureester.

Diäthyl-aceton-dicarbonestersäure-anilid,
$C_2H_5OOC.CH(C_2H_5).CO.CH(C_2H_5).CO.NH.C_6H_5$.

6 g Diäthyl-cyclobutandion-carbonsäureester wurden in 9 g Anilin gelöst und 1 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, dann mit Äther verdünnt und so oft mit verdünnter Salzsäure durchgeschüttelt, bis eine Probe der letzteren keine Chlorkalkreaktion mehr zeigte. Dann wurde der größte Teil des Äthers abdestilliert und der Rückstand noch warm mit dem halben Volumen Petroläther versetzt Beim Erkalten scheiden sich schöne, nadelförmige Krystalle ab. Ausbeute: 5.1 g, Schmp. 83°, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, schwer in Petroläther.

0.1902 g Sbst.: 0.4662 g CO_2, 0.1307 g H_2O. — 0.2462 g Sbst.: 10.1 ccm N (15°, 759 mm).

$C_{17}H_{23}O_4N$. Ber. C 66.84, H 7.50, N 4.60.
Gef. » 66.60, » 7.60, » 4.85.

6) Spaltung des Diäthyl-cyclobutandion-carbonsäure-äthylesters durch Destillation im Hochvakuum.

10 g Diäthyl-cyclobutandion-carbonsäureester wurden im Hochvakuum im Ölbade erhitzt, dabei destilliert zwischen 120—140° (Thermometer im Dampf) 4.9 g Öl über, während 5 g eines festen, harzigen, nicht destillierbaren Produktes zurückbleiben. Das Öl siedete nach nochmaliger Destillation unter 10 mm Druck bei 142° und erwies sich durch diesen Siedepunkt, Geruch, Analyse und Kondensation mittels konzentrierter Schwefelsäure zu Diäthyl-cyclobutandion-carbonsäure-äthylester als Diäthyl-aceton-dicarbonsäure-diäthylester.

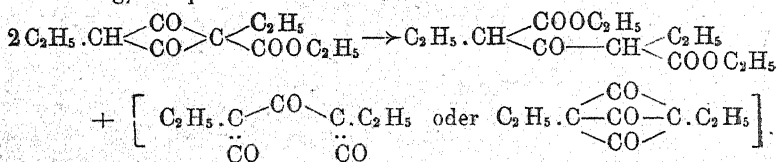
0.2567 g Sbst.: 0.5664 g CO_2, 0.1898 g H_2O.

$C_{13}H_{22}O_5$. Ber. C 60.46, H 8.44.
Gef. » 60.18, » 8.27.

2 g dieses Esters, mit 6 g Schwefelsäure-monohydrat und Kieselgur kondensiert wie oben, lieferten 1 g festen Diäthyl-cyclobutandion-carbonsäureester, der nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin bei 102—102.5° schmolz.

Hierdurch ist erwiesen, daß sich bei der Vakuumdestillation eine Zersetzung, entsprechend etwa dem Schema:

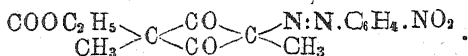
$$2\,C_2H_5.CH{<}^{CO}_{CO}{>}C{<}^{C_2H_5}_{COOC_2H_5} \longrightarrow C_2H_5.CH{<}^{COOC_2H_5}_{CO-CH{<}^{C_2H_5}_{COOC_2H_5}}$$

$$+ \left[C_2H_5.C \overset{CO}{\frown} C.C_2H_5 \ (\ddot{C}O \ \ \ddot{C}O) \quad \text{oder} \quad C_2H_5.C{\equiv}(CO)_3{\equiv}C.C_2H_5 \right].$$

so vollzieht, daß die eine Hälfte der Substanz Alkohol abspaltet, welcher zur Aufspaltung der zweiten Hälfte zu Diäthyl-aceton-dicarbonsäureester dient.

Die Destillation des Dimethyl-cyclobutandion-carbonsäure-methylesters verläuft zwar ähnlich, aber nicht ganz eindeutig; bei langsamem Erhitzen sublimiert ein Teil des Esters im Hochvakuum zum Teil unzersetzt über.

Zunächst nicht aufgespalten wird der Cyclobutandionring bei der Behandlung der Salzabkömmlinge der Carbonsäureester mit Säurederivaten:

7) [*p*-Nitro-benzolazo]-dimethyl-cyclobutandion-carbonsäureester,

$$\begin{matrix} COOC_2H_5 \\ CH_3 \end{matrix} > C < \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > C < \begin{matrix} N:N.C_6H_4.NO_2 \\ CH_3 \end{matrix} .$$

p-Nitro-diazobenzolchlorid-Lösung wurde mit Natriumacetat essigsauer gemacht und zu einer Lösung von 2 g Dimethyl-cyclobutandion-carbonsäure-äthylester in verdünnter Natronlauge unter Kühlung zugetropft, so lange als noch ein Niederschlag entstand; letzterer wird abgesaugt und mit etwas Äther verrieben, wodurch er pulverig wurde. Ausbeute 2.6 g. Das Produkt ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroforn und Tetrachlorkohlenstoff. Es wurde aus einem Gemisch von Äther mit wenig Chloroform umkrystallisiert und schmolz dann bei 152—153.5°, es verpufft auf dem Platinblech, beim Kochen mit Wasser spaltet es einen Teil des Stickstoffs ab.

0.2258 g Sbst.: 0.4523 g CO_2, 0.1032 g H_2O. — 0.1642 g Sbst.: 17.6 ccm N (14°, 749 mm).

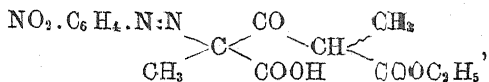
$C_{15}H_{15}O_6N_3$. Ber. C 54.05, H 4.50, N 12.01.
Gef. » 54.63, » 5.11, » 12.73.

In Natronlauge löst sich die Substanz mit intensiv roter Farbe auf und beim Ansäuern fällt ein gelber Niederschlag aus dieser Lösung; aber dies ist nicht der ursprüngliche Körper, sondern es findet eine Ringspaltung statt: 2 g des Azokörpers wurden in wenig Alkohol gelöst, mit überschüssiger, verdünnter Natronlauge versetzt, nach 6-stündigem Stehen wurde mit Salzsäure ausgefällt und der Niederschlag abgesaugt und getrocknet; Ausbeute 1.9 g. Der neue Körper ist schwer löslich in Wasser, Benzol, Chloroform und Äther, leicht in Alkohol, Eisessig und Essigester. Umkrystallisiert wurde er aus 70-prozentigem Alkohol: kleine Krystalle vom Schmp. 195.5—196°.

0.1835 g Sbst.: 0.3465 g CO_2, 0.0782 g H_2O.

$C_{15}H_{17}O_7N_3$. Ber. C 51.30, H 4.84.
Gef. » 51.49, » 4.76.

Dieser Analyse zufolge hat eine hydrolytische Aufspaltung des Cyclobutanringes unter Bildung von *p*-Nitrobenzolazo-dimethyl-aceton-dicarbonestersäure,

$$\begin{matrix} NO_2.C_6H_4.N{:}N \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix} CO\diagdown \\ COOH \end{matrix}\!CH\!<\!\begin{matrix} CH_3 \\ COOC_2H_5 \end{matrix},$$

stattgefunden.

Die relative Beständigkeit der sonst so unbeständigen, freien β-Ketonsäuren, wenn in letztere eine Azogruppe eingeführt ist, ist kürzlich durch Beobachtungen von anderer Seite bestätigt worden (vgl. z. B. Benzolazo-acetessigsäure).

8) Dialkyl-cyclobutandion-dicarbonsäureester.

Eine weitere Versuchsreihe erstreckte sich auf die Einführung einer zweiten Carboxylgruppe in die Cyclobutandion-monocarbonsäureester.

Natrium reagiert auf Benzol- oder Toluollösungen der Dialkyl-cyclobutandion-carbonsäureester nicht oder nur sehr träge ein — eine Beobachtung, die zu dem Schluß führt, daß diese Substanzen in freiem Zustande nicht der früher bevorzugten Enol-Formel, sondern der Diketon-Formel entsprechen; auch muß die Diketonform aus der Enolform, welche durch alkoholische oder wäßrige Alkalien gebildet wird, sich leicht wieder zurückbilden.

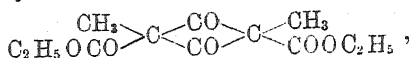
Zur Darstellung des Natriumsalzes des Dimethyl-cyclobutan-dion-carbonsäure-äthylesters wurden 9.2 g des letzteren in der ein Atomgewicht Natrium enthaltenden Natriumalkoholatlösung aufgelöst und das Natriumsalz mit Äther ausgefällt; man erhielt 10 g des letzteren als weißes Pulver.

0.8114 g Sbst.: 0.2998 g SO_4Na_2.

$C_9H_{11}O_4Na$. Ber. Na 11.2. Gef. Na 11.9.

7.8 g dieses Salzes wurden mit einer Lösung von 5 g Chlorkohlensäure-äthylester in 40 ccm Benzol versetzt und so lange erwärmt, bis der Geruch nach Chlorkohlensäureester fast verschwunden war. Dann wurde das Reaktionsprodukt mit Äther versetzt und die Lösung von dem ausgeschiedenen Salz abgesogen; letzteres wog 3 g und enthielt neben Kochsalz nur noch 0.8 g unangegriffenes Natriumsalz. Die Lösung wurde nach Entfernen von Benzol und Äther im Hochvakuum destilliert und ergab nach 2.2 g etwas niedriger siedenden Vorlaufs 5.2 g eines bei 148° (ca. 1 mm Druck) destillierenden dicken Öles, dessen Analyse und Mol.-Gewichtsbestimmung durch Siedepunktserhöhung in Benzol auf

Dimethyl-cyclobutandion-dicarbonsäure-diäthylester,

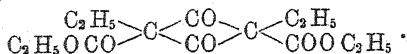
$$\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5OCO \end{matrix}\!>C<\!\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\!>C<\!\begin{matrix} CH_3 \\ COOC_2H_5 \end{matrix},$$

stimmten.

0.2190 g Sbst.: 0.4484 g CO_2, 0.1296 g H_2O.

0.0976 g Sbst. in 15.6 g Benzol gaben Sdp.-Erhöhung 0.062°.
0.2485 » » » » » » » 0.152°.
0.4708 » » » » » » » 0.287°.
0.7210 » » » » » » » 0.450°.

$C_{12}H_{16}O_6$. Ber. C 55.20, H 6.30, Mol.-Gew. 256.
Gef. » 55.80, » 6.60, » 252, 262, 263, 257.

Diäthyl-cyclobutandion-dicarbonsäure-diäthylester,

$$\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5OCO \end{matrix}\!>C<\!\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\!>C<\!\begin{matrix} C_2H_5 \\ COOC_2H_5 \end{matrix}.$$

Das Natriumsalz des Diäthyl-cyclobutandion-monocarbonsäure-äthylesters ist in Äther löslich, läßt sich daher nicht ebenso darstellen wie das Salz des Dimethylprodukts. Es wurde hier folgenderart verfahren:

In 50 g trocknem Toluol wurden 0.575 g Natriumdraht (25 Milliatom) mittels der Schroeter-Meerweinschen Normal-Natriumpresse (siehe Katalog der V. F. L. Berlin) eingepreßt und dann 5.3 g (25 Millimol) Diäthylbutandion-carbonsäureäthylester aufgelöst; nachdem auch beim Kochen des Toluols das Natrium kaum angegriffen worden war, wurden 1.5 ccm absoluter Alkohol hinzugefügt, worauf alsbald Reaktion eintrat, und das Natriumsalz als gelatinöse Masse ausgeschieden wurde. Zur Entfernung der kleinen Menge zugegebenen Alkohols wurde etwa ein Drittel des Toluols abdestilliert, Chlorkohlensäureäthylester im geringen Überschuß (3.5 g) und noch 20 ccm Toluol zugefügt, weiter erwärmt, nach einigem Stehen das Toluol abdestilliert, der Rückstand mit viel Äther versetzt, das ausgeschiedene Kochsalz (1.4 g) abgesaugt und nach Abdestillieren der Lösungsmittel der Rückstand (6.4 g statt 7.1 g berechnet) im Hochvakuum destilliert. Die Hauptfraktion, etwa 4.5 g, siedete unzersetzt bei 156—162° unter etwa 1 mm Druck. Ähnliche Resultate wurden bei mehrfach wiederholten Versuchen auch bei größeren Mengen erhalten.

Mit gleichem Ergebnis wie Natrium wurde sodann Pyridin als Kondensationsmittel verwendet:

5.3 g Diäthyl-cyclobutandion-carbonsäure-äthylester wurden in 30 g reinem Pyridin gelöst und mit 3.5 g Chlorkohlensäure-äthylester (Überschuß) in 40 ccm Äther gelöst, unter Eiskühlung und Umschütteln allmählich versetzt. Nach 24-stündigem Stehen im Eisschrank wurde das Produkt in eine Mischung aus 250 g Eis und 45 g konzentrierter Schwefelsäure eingetragen und die schwefelsaure Lösung mehrmals ausgeäthert. Der Ätherauszug hinterließ 6.9 g (ber. 7.1 g), welche im Hochvakuum bei nur geringem Vorlauf und

Rückstand bei 162—163° übergingen, also ungefähr ebenda, wie das mit Natrium und Chlorkohlensäureester hergestellte Produkt.

Daß es mit diesem Produkt offenbar identisch ist, ergibt insbesondere auch der Verlauf der Verseifung beider Substanzen:

1. 1.182 g der mit Natrium und Chlorkohlensäureester gewonnenen Substanz wurden mit einer alkoholischen Lösung von 0.1 g Natrium 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, dann mit Wasser verdünnt, der geringe Natriumüberschuß mit $^{n}/_{10}$-Salzsäure zurücktitriert (es wurden nur 0.6 ccm $^{n}/_{10}$-Salzsäure verbraucht), dann wurde mit überschüssiger Salzsäure versetzt, wobei 0.7 g eines bald erstarrenden Öles ausfielen, das nach Umkrystallisieren aus Ligroin den scharfen Schmelzpunkt 102° zeigte; auch die Titration ergab den Wert für Diäthyl-cyclobutandion-monocarbonsäure-äthylester:

0.196 g Sbst. brauchten 9.25 ccm $^{n}/_{10}$-Natronlauge.

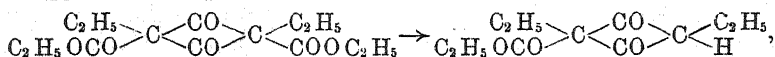
Ber. NaOH 18.0. Gef. NaOH 18.9.

2. 1.534 g des mit Pyridin und Chlorkohlensäureester erhaltenen Produktes wurden mit 0.122 g Natrium in alkoholischer Lösung behandelt wie oben; zum Rücktitrieren wurden 0.3 ccm $^{n}/_{10}$-Salzsäure gebraucht, mit überschüssiger Salzsäure wurde 1 g Substanz gefällt, die nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin gleichfalls bei 102° schmolz und bei der Titration folgenden Wert gab:

0.172 g Sbst. brauchten 8.15 $^{n}/_{10}$-NaOH.

Ber. NaOH 18.9. Gef. NaOH 19.0.

Bei beiden Versuchen zeigt sich also, daß der Diäthyl-cyclobutandion-dicarbonsäure-diäthylester mit Natriumalkoholat eine $CO_2C_2H_5$-Gruppe leicht abspaltet:

$$\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5OCO\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}C_2H_5\\COOC_2H_5\end{matrix} \rightarrow \begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5OCO\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix},$$

während der Diäthyl-cyclobutandion-monocarbonester auch beim Kochen mit überschüssigem Natriumäthylat bei Abwesenheit von Wasser durchaus beständig ist.

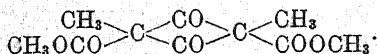
Die Elementaranalysen des auf beide Methoden erhaltenen Diäthyl-cyclobutandion-dicarbonsäureesters ergaben folgende Werte:

0.2189 g Sbst.: 0.4691 g CO_2, 0.1378 g H_2O. — 0.2128 g Sbst.: 0.4586 g CO_2, 0.1371 g H_2O.

$C_{14}H_{20}O_6$. Ber. C 59.10, H 7.00.

Gef. » 58.40, 58.80, » 6.90, 7.20.

Dimethyl-cyclobutandion-dicarbonsäure-dimethylester,

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3OCO\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}CH_3\\COOCH_3\end{matrix}.$$

Da die Dimethyl- und der Diäthyl-cyclobutandion-dicarbonsäure-diäthylester nicht krystallisierende Öle sind, war für ihre völlige

Reinheit keine unbedingte Gewähr geleistet. Zu einem krystallinischen Kondensationsprodukt gelangt man jedoch durch Einführung einer Carbmethoxylgruppe in Dimethyl-cyclobutandion-monocarbonsäure-methylester und zwar auch hier zu identischen Produkten sowohl mit Natrium als auch mit Pyridin und Chlorkohlensäure-methylester.

1. Mit Natrium:

Zur Herstellung des Natriumsalzes des Dimethyl-cyclobutandion-carbonsäure-methylesters wurden 12.75 g (75 Millimol) dieses Esters in 75 ccm absolutem Methylalkohol aufgeschlämmt und hierzu eine Lösung von 1.73 g Natrium (75 Milliatome) in 50 ccm absolutem Methylalkohol zugefügt, wobei sich alles klar auflöste. Durch Zusatz von viel absolutem Äther wurde das Natriumsalz dann ausgefällt; Ausbeute 14 g.

0.6818 g Sbst.: 0.2144 g SO_4Na_2.

$C_8H_9O_4Na$. Ber. Na 11.98. Gef. Na 11.70.

Die Kondensation dieses Natriumsalzes mit Chlorkohlensäure-methylester wurde in Benzollösung durchgeführt. Mehrfach wurden dabei beim Aufarbeiten später erheblicher Vorlauf von Dimethyl-aceton-dicarbonsäure-dimethylester erhalten, wie durch Kondensation dieser Vorläufe mittels Schwefelsäure zum Cyclobutandionderivat festgestellt wurde. Ein verhältnismäßig glatter Verlauf der Kondensation wurde bei folgender Arbeitsweise erzielt:

13.8 g fein zerriebenes und sorgfältig getrocknetes Natriumsalz wurden in 50 ccm trocknem Benzol aufgeschlämmt und mit einer Lösung von 6.8 g Chlorkohlensäure-methylester in 50 ccm Benzol versetzt. Die Mischung wurde 12 Stunden zum Sieden erhitzt, dann $^3/_4$ des Benzols abdestilliert, mit viel Äther das Chlornatrium ausgefällt (4.3 g statt 4.2 g berechnet); letzteres enthielt noch 0.2 g unverändertes Dionnatriumsalz. Nach Abdestillieren des Äther-Benzols wurde der Rückstand im Hochvakuum (Druck nicht genau bestimmt) fraktioniert:

Vorlauf 130—147°	2.5 g
Hauptfraktion 147°	9.0 »
Rückstand	2.1 »
	13.6 g.

Die Hauptfraktion siedet unter 10 mm Druck bei 170—171°, unter 14 mm bei 180°. Sie erstarrt nach einigem Stehen krystallinisch und schmilzt nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Petroläther bei 51—52°.

2. Mit Pyridin:

8.5 g (50 Millimol) Dimethyl-cyclobutandion-carbonsäure-methylester wurden in 60 g Pyridin gelöst und mit 4.7 g Chlorkohlensäure-methylester in 60 ccm Äther (trocken) unter Eiskühlung allmählich versetzt, die Mischung wird nach 24 Stunden in ein Gemisch aus 500 g Eis und 85 g konzentrierter Schwefelsäure eingetragen, die ätherische Lösung abgehoben, nochmals ausgeäthert. Der Äther hinterließ nach dem Trocknen 10.8 g Rückstand (Theorie: 11.4 g). Er wurde wieder im Hochvakuum (0.2 mm Druck) destilliert und ergab als Hauptfraktion 9 g bei 130° siedendes Öl, das gleichfalls

krystallinisch erstarrt und nach dem Umkrystallisieren aus der 10-fachen Menge Petroläther bei schnellem Krystallisieren in verfilzten Nadeln, bei langsamem in derben Prismen herauskam und bei 52—53° schmolz. Eine Mischprobe mit dem aus dem Natriumsalz gewonnenen Produkt schmolz bei 51—52°, die auf beiden Wegen gewonnenen Substanzen waren also identisch, wie auch die Elementaranalysen bewiesen:

0.219 g Sbst.: 0.4252 g CO_2, 0.1026 g H_2O. — 0.2656 g Sbst.: 0.5102 g CO_2, 0.1263 g H_2O.

$C_{10}H_{12}O_6$. Ber. C 52.70, H 5.30.
Gef. » 52.90, 52.40, » 5.20, 5.30.

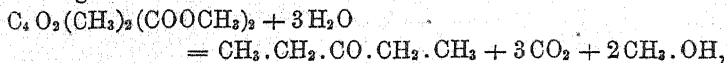
Die Verseifung und Kohlensäureabspaltung aus diesem krystallinischen Dimethyl-cyclobutandion-dicarbonsäure-dimethylester mit Natriumalkoholat gab wiederum glatt den Monoester zurück:

1.14 g (5 Millimol) wurden mit 0.17 g Natrium in 10 ccm absolutem Methylalkohol in Lösung gebracht. Nach 24-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde mit $^n/_{10}$-Salzsäure und Phenolphthalein zurücktitriert; es wurden nur wenige Tropfen Salzsäure verbraucht. Dann wurde mit überschüssiger Salzsäure gefällt und so 0.7 g (Theorie: 0.85 g) Dimethyl-cyclobutandion-monocarbonsäureester gewonnen, Schmp. 158°:

0.1789 g Sbst. brauchten 10.5 $^n/_{10}$-NaOH.
Ber. NaOH 23.6 Gef. NaOH 23.4.

Bemerkenswert ist die relative Beständigkeit des reinen Dimethyl-cyclobutandion-dicarbonsäureesters beim Kochen mit Wasser:

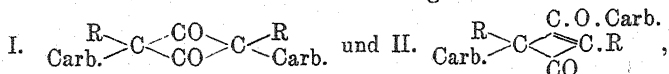
4.8 g Dimethyl-cyclobutandion-dicarbonsäureester wurden mit 100 ccm Wasser in der Kälte etliche Stunden im Stickstoffstrom verrührt, Kohlensäure wurde dabei nur in Spuren abgespalten. Dann wurde weitere 6 Stunden bei 80° verrührt, dabei wurden 0.15 g Kohlensäure abgespalten, und nach weiterem 24-stündigen Erwärmen unter Rühren wurden noch 0.4 g Kohlensäure erhalten. Beim Abkühlen des Wassers erstarrte die geschmolzene Substanz aber wieder krystallinisch und krystallisierte teilweise in langen Nadeln aus dem Wasser; es wurden 3.6 g vom Schmp. 51—52° wiedergewonnen. Daraus geht hervor, daß nur ein kleiner Teil der Substanz hydrolytisch gespalten wird und zwar dieser Teil wahrscheinlich nach der Gleichung:

$$C_4O_2(CH_3)_2(COOCH_3)_2 + 3H_2O$$
$$= CH_3.CH_2.CO.CH_2.CH_3 + 3CO_2 + 2CH_3.OH,$$

während der Hauptteil der Substanz unverändert bleibt.

Etwas weniger beständig sind die öligen Ester, z. B. der Dimethyl-cyclobutandion-dicarbonsäure-diäthylester. In der Kälte spaltet dieser beim Verrühren mit Wasser zwar auch keine Kohlensäure ab, in der Wärme jedoch lebhafter; so wurden aus 6 g

des Esters nach 30-stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade mit 200 ccm Wasser ca. 0.5 g Kohlensäure abgespalten. Beim Fraktionieren wurden dann 1.4 g Dimethyl-aceton-dicarbonsäureester und 2.7 g unveränderter Ester zurückerhalten.

Die zur Entscheidung zwischen den beiden für die Dialkyl-cyclobutandion-carbonsäureester möglichen Formeln:

$$\text{I.}\quad \begin{matrix}\text{R}\\ \text{Carb.}\end{matrix}\!>\!\text{C}\!<\!\begin{matrix}\text{CO}\\ \text{CO}\end{matrix}\!>\!\text{C}\!<\!\begin{matrix}\text{R}\\ \text{Carb.}\end{matrix} \quad\text{und II.}\quad \begin{matrix}\text{R}\\ \text{Carb.}\end{matrix}\!>\!\text{C}\!<\!\begin{matrix}\text{C.O.Carb.}\\ \| \\ \text{C.R}\\ \text{CO}\end{matrix}\;,$$

herangezogene Einwirkung von Brom wurde mit dem krystallinischen Dimethyl-cyclobutandion-dicarbonsäure-dimethylester und mit dem öligen Diäthyl-cyclobutandion-dicarbonsäure-diäthylester durchgeführt. Obschon ein absolut sicherer Strukturschluß aus den Versuchen nicht zu ziehen ist, sprechen sie für die Formel I, indem sich Anhydridester der Dialkyl-brom-aceton-tricarbonsäuren unter Spaltung des Cyclobutandionringes bilden:

2.3 g Dimethyl-cyclobutandion-dicarbonsäure-dimethylester (10 Millimol), in 30 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst, wurden mit 1.6 g Brom (10 Millimol) in 10 ccm Schwefelkohlenstoff versetzt, es tritt allmählich Entfärbung ein, Bromwasserstoff entweicht nicht oder nur in ganz geringen Mengen, und es scheiden sich allmählich Krystalle aus, deren Menge nach 24 Stunden 2.4 g betrug. Das Produkt läßt sich aus Alkohol nur bei sehr vorsichtigem und schnellem Arbeiten in kleinen Mengen umkrystallisieren, es wird bei längerem Verweilen in Alkohol in ein Öl verwandelt, das sich beim Versuch der Vakuumdestillation zersetzte. Bequem kann man das Produkt aus Benzol in farblosen, schön ausgebildeten Krystallen erhalten (auf 1 g Substanz 8 g Benzol), aber auch hierbei ist Sorgfalt geboten, um das reine bei 158—160° schmelzende Bromprodukt zu erhalten; kurz oberhalb des Schmelzpunktes zersetzt es sich unter Gasentwicklung. Auch die Analysen des Produktes verursachten zunächst Schwierigkeiten, unter geeigneten Bedingungen konnten aber gut übereinstimmende Zahlen erhalten werden:

0.1455 g Sbst.: 0.0932 g AgBr (nach Carius). — 0.2022 g Sbst.: 0.1298 g AgBr (nach Carius). — 0.2328 g Sbst.: 0.3148 g CO_2, 0.0672 g H_2O [1]). — 0.2234 g Sbst.: 0.3033 g CO_2, 0.0667 g H_2O. — 0.2314 g Sbst.: 0.1800 g AgJ (nach Zeisel) (Methoxyl-Bestimmung). — 0.2465 g Sbst.: 0.1970 g AgJ (nach Zeisel) (Methoxyl-Bestimmung).

$C_8H_6O_5Br(OCH_3)$.

Ber.	Br 27.30,	C 36.86,	H 3.07,	CH_3O 10.06.
Gef.	» 27.25, 27.30,	» 36.86, 37.03,	» 3.21, 3.23,	» 10.26, 10.50.

1) Vorlegen einer längeren Silberspirale und Bedecken der Substanz mit Silberpulver zur Bromabsorption ist bei der Verbrennung notwendig.

Aus diesen sorgfältigen Analysen ergibt sich, daß das Bromprodukt aus dem Dimethyl-cyclobutandion-dicarbonsäure-methylester durch Eintritt eines Bromatoms und Austritt einer an Carboxyl gebundenen Methylgruppe als Brommethyl entstanden sein muß. Diese Abspaltung von Brommethyl war in folgender Art nachzuweisen:

0.46 g (2 Millimol) Dimethyl-cyclobutandion-dicarbonsäure-dimethylester wurden in 5 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst und 20 ccm einer $^{n}/_{5}$-Bromlösung (2 Millimol) in Tetrachlorkohlenstoff zugegeben; nach 2-tägigem Stehen im verschlossenen Kölbchen wurde an einem Rückflußkühler erwärmt und das entweichende Gas durch einen Kohlensäurestrom erst über auf Glaswolle verteilten trocknen Phosphor (zur Rückhaltung von Bromdämpfen), dann durch lauwarmes Wasser (zur Rückhaltung von Bromwasserstoffdämpfen) und schließlich durch zwei mit alkoholischer Silbernitratlösung gefüllte Flaschen geleitet. Das Wasser-Gefäß zeigt nur unwägbare Spuren von Bromwasserstoff, dieser spaltet sich also bei der Reaktion nicht ab. Aus den Silbernitrat-Gefäßen wurden 0.1810 g Bromsilber erhalten. Durch blinden Versuch wurde besonders nachgewiesen, daß Tetrachlorkohlenstoff-Dämpfe mit alkoholischer Silbernitratlösung nicht reagieren, und daß eine für den Versuch hergestellte Lösung von Brommethyl in Tetrachlorkohlenstoff bei gleicher Versuchsanordnung wie oben zwar nicht alles, aber den größten Teil des Broms als Bromsilber abgibt. Im obigen Versuch wurde dementsprechend auch nicht die ganze Menge, sondern nur die Hälfte der theoretisch berechneten Menge an Bromsilber erhalten. Aus der Tetrachlorkohlenstofflösung krystallisierten 0.45 g des Bromproduktes aus, aus der Mutterlauge wurde noch etwas mehr davon erhalten, so daß ungefähr die theoretisch berechnete Menge entstanden war.

Nimmt man zur Formulierung des Vorganges die Enolformel II (S. 2730) des Dicarbonsäureesters an, so wäre der Vorgang der Bromierung und Brommethyl-Abspaltung mit einiger Wahrscheinlichkeit folgender Art zu formulieren:

CH_3 / CH_3OOC $>C$——$C.O.COOCH_3$
$\quad$ | $\quad$ ‖ $\qquad + Br_2 \longrightarrow$ CH_3OOC / CH_3 $>C$——$CBr.O.COOCH_3$
$\quad CO$—$C.CH_3$ $\qquad\qquad\qquad$ | $\quad$ |
$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad CO$—$C.Br$

CH_3

$\downarrow -CH_3Br$

CH_3 / CH_3OOC $>C$——$CBr.O$
$\quad$ | $\quad$ | $\qquad >CO.$
CO—C——O
$\qquad CH_3$

Aber diese letztere Formel ist unwahrscheinlich, weil das Bromprodukt leicht Bromwasserstoff und Kohlensäure abspaltet, und nicht einzusehen ist, wie sich bei obiger Formulierung aus dem Bromprodukt Bromwasserstoff abspalten soll:

2 g des Bromprodukts wurden in einem Fraktionskölbchen im Paraffinbade auf 160—165°, also wenige Grade über den Schmelzpunkt, zum Schluß etwas höher erhitzt; in einer mit Eis-Kochsalz gekühlten Vorlage bildete sich nur ein winziges Tröpfchen eines Kondensates, in einer zweiten Vorlage mit Silbernitratlösung bildet sich alsbald ein starker Niederschlag von Bromsilber, und zwar 0.8 g (Theorie für 1 Mol. HBr: 1.2 g), in einer dritten Vorlage, welche Barytwasser enthielt, bildete sich ein Niederschlag, 0.95 g CO_3Ba (berechnet für 1 Mol. CO_2: 1.3 g). Der Kolbenrückstand gab 0.5 g in Äther löslichen und 0.3 g in Äther unlöslichen Pulvers.

Näher untersucht wurden diese amorphen Substanzen nicht; die Bromwasserstoff- und Kohlensäure-Abspaltung wird aber bei Annahme der Formel I (S. 2730), weil sie sich an mannigfache ähnliche bekannte Vorgänge [1]) anlehnt, verständlich durch folgende Formulierung der Umsetzungen:

$$\begin{array}{l} CH_3OOC \\ CH_3 \end{array}\!\!>\!C\!-\!\!-\!CO \atop {\;|\qquad\;\;|} \atop {CO\!-\!C.COOCH_3 \atop CH_3} \quad + Br_2 \longrightarrow \begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3OOC \end{array}\!\!>\!C\!-\!\!-\!CO.Br \atop {|} \atop {CO\!-\!CBr.COOCH_3 \atop CH_3}$$

$$\xrightarrow{-CH_3Br}$$

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3OOC \end{array}\!\!>\!C\!-\!\!-\!CO\!-\!\!-\!O \atop {|\qquad\qquad\;|} \atop {CO\!-\!CBr\!-\!CO \atop CH_3} \longrightarrow \left[\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3OOC \end{array}\!\!>\!C \quad CO \atop {|\qquad\;|} \atop {CO\!-\!C \atop CH_2} \right] + CO_2 + HBr.$$

Bromierungsprodukt — Erhitzungsrückstand.

Ähnlich wie Dimethyl-cyclobutandion-dicarbonsäure-dimethylester verhält sich auch der Diäthyl-cyclobutandion-dicarbonsäure-diäthylester gegen Brom:

2.6 g dieses Esters wurden in Schwefelkohlenstoff gelöst und mit 1 Mol. Brom gleichfalls in Schwefelkohlenstofflösung versetzt. Nach mehrtägigem Stehen wurde der Schwefelkohlenstoff von der nur noch gelblich gefärbten Lösung abdestilliert, das rückständige Öl erstarrte bald. Die Krystalle sind leicht löslich in Äther, Chloroform, Tetra-

---

[1]) Siehe z. B. die Spaltung der Anhydride der Adipin- und Pimelinsäure in Kohlensäure und Cycloketone, Blanc, C. r. **144**, 1356 [1907]. Die Abspaltung von Bromwasserstoff aus quartären Bromiden unter Herstellung einer Olefinbindung findet gleichfalls zahlreiche Analogien.

chlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff; aus 10 ccm Schwefelkohlenstoff wurden 1.95 g reine Krystalle vom Schmp. 41.5—42.5° erhalten:

0.1416 g Sbst.: 0.0798 g AgBr (nach Carius).

$C_{12}H_{15}O_6Br$. Ber. Br 23.88. Gef. Br 23.98.

Auch hier nehmen wir die Formel

$$\begin{array}{c} {C_2H_5 \atop C_2H_5OOC} > C \text{---} CO \text{---} O \\ \quad\quad\quad\quad\quad\;\; | \quad\quad\quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad\quad\quad CO \text{---} CBr \text{---} CO \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad \dot{} \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad C_2H_5 \end{array}$$

für das Bromierungsprodukt an, welches im Hinblick auf die eingehendere Untersuchung des niederen Homologen nicht näher untersucht wurde.

e) Abbau der Dialkyl-cyclobutandion-carbonsäureester zu Dialkyl-cyclobutandionen.

Während die freien Dialkyl-cyclobutandion-carbonester, wie oben gezeigt wurde, durch Kochen mit Wasser Ringspaltung erleiden, sind die Salze viel beständiger, so daß es gelingt, mittels Barytmilch diese Substanzen ziemlich glatt zu Cyclobutandionen abzubauen, obschon ein Teil der Substanz freilich auch hierbei der Ringspaltung anheimfällt.

2.4-Dimethyl-cyclobutandion-1.3: $CH_3.CH < {CO \atop CO} > CH.CH_3$.

10 g Dimethyl-cyclobutandion-carbonsäure-methylester wurden in eine Aufschlämmung von 60 g Barythydrat in 150 ccm Wasser eingetragen und das Gemisch 2—2½ Stunden auf dem Wasserbade erwärmt; danach wurde Kohlensäure eingeleitet, vom Bariumcarbonat abfiltriert und die Bariumsalzlösung auf ein kleines Volum eingeengt, mit dem Wasserdampf geht etwas Diäthylketon fort, welches zur Identifizierung gesammelt wurde: Sdp. 105—106°. 1 g des Öls gab mit 1.8 g Semicarbazid-Chlorhydrat, 2.9 g Natriumacetat und 3 ccm Wasser zusammengebracht, nach kurzer Zeit 1 g Krystalle vom Schmp. 138—139° (aus Benzol); dies ist der Schmelzpunkt des bekannten Diäthylketon-semicarbazons [1]). Die konzentrierte Bariumsalzlösung gibt beim Versetzen mit konzentrierter Salzsäure einen krystallinischen Niederschlag, dessen Menge nach dem Trocknen 2.1 g betrug, einer Ausbeute von 30% der Theorie entsprechend.

---

[1]) Vergl. Zeltner, B. 41, 591 [1908].

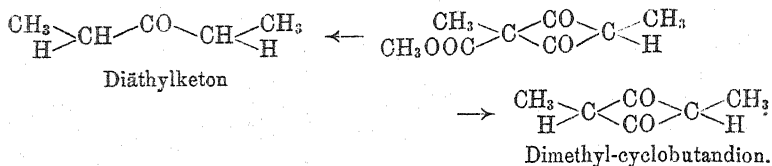
Ähnlich verlief der Abbau des Dimethyl-cyclobutandion-carbonsäureäthylesters: aus 16 g rohem Ester wurden 2.3 g Dimethylcyclobutandion erhalten (ca. 30% der Theorie).

Es verlaufen also »Keton-« und »Säure-Spaltung« neben einander:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ H \end{matrix}\!>CH-CO-CH<\!\begin{matrix} CH_3 \\ H \end{matrix} \quad \longleftarrow \quad \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3OOC \end{matrix}\!>C<\!\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\!>C<\!\begin{matrix} CH_3 \\ H \end{matrix}$$

Diäthylketon

$$\longrightarrow \quad \begin{matrix} CH_3 \\ H \end{matrix}\!>C<\!\begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix}\!>C<\!\begin{matrix} CH_3 \\ H \end{matrix}$$

Dimethyl-cyclobutandion.

Die Eigenschaften des Dimethyl-cyclobutandions sind von Schroeter und Stassen (l. c.) schon kurz beschrieben worden, die Beschreibung ist jedoch zu ergänzen. Zur Reinigung des Produktes eignet sich Krystallisation aus Benzol (35 ccm auf 1 g) oder Wasser; der Schmelzpunkt des ganz reinen Produktes liegt bei 138°; einige Grade über dem Schmelzpunkt tritt Gasentwicklung auf, bei ca. 160° wird die Zersetzung stärker. In indifferenten Lösungsmitteln reagiert das Dion nicht oder nur sehr träge mit Natrium oder Kalium.

1 g Dimethyl-butandion wurde in 100 ccm Benzol gelöst, 0.4 g feiner Kaliumdraht hineingepreßt und 2 Stunden erwärmt; es war keine Wasserstoff-Entwicklung zu beobachten.

Eine wäßrige Lösung des Dimethyl-cyclobutandions zersetzt dagegen auch unlösliche Carbonate. Eine solche Lösung wurde mit Silbercarbonat neutralisiert; beim Einengen schieden sich blättrige Krystalle des Silbersalzes aus.

Es wurde versucht, aus diesem Silbersalz durch Einleiten von trocknem Schwefelwasserstoff in die absolut-ätherische Suspension eine Aci- oder Enolform des Dimethyl-cyclobutandions herzustellen, es schied sich jedoch schon während des Schwefelwasserstoffeinleitens das gewöhnliche Dimethyl-cyclobutandion in weißen Krusten ab, und auch der Äther hinterließ beim Verdunsten dasselbe Produkt vom Schmp. 136°.

Nach diesen Versuchen ist es sehr unwahrscheinlich, daß die Annahme relativ beständiger, nicht desmotroper Enol- und Dionformen des Dimethyl-cyclobutandions, welche Staudinger (l. c.) für wahrscheinlich hält, zutreffend ist, vielmehr scheint die Enolform in freiem Zustande überhaupt nicht haltbar zu sein.

Zur Ergänzung der analytischen Belege wurden noch Molekulargewichts-Bestimmungen des Dimethyl-cyclobutandions in Phenollösung durch Gefrierpunktsdepression ausgeführt:

0.1193 g Sbst. in 18.13 g Phenol gaben $\Delta = 0.407$. — 0.1376 g Sbst. in 18.13 g Phenol gaben $\Delta = 0.480$. — 0.1425 g Sbst. in 18.13 g Phenol gaben $\Delta = 0.409$.

$C_6H_8O_2$. Mol.-Gew. Ber. 112. Gef. 119, 117, 114.

Zur weiteren Charakterisierung wurden ein Monophenylhydrazon und Dioxim des Dions hergestellt:

Dimethyl-cyclobutandion-Phenylhydrazon, $C_6H_8O(:N.NH.C_6H_5)$.

2.4 g des Dions wurden mit einer Lösung von 3.3 g Phenylhydrazin in 20 ccm 15-proz. Essigsäure erwärmt. Die anfangs klare Lösung scheidet bald das Phenylhydrazon als gelbes Krystallpulver ab; Ausbeute 3.4 g; bildet aus Alkohol umkrystallisiert gelbliche Nadeln vom Schmp. 160°:

0.2193 g Sbst.: 0.5738 g CO_2, 0.1424 g H_2O. — 0.1418 g Sbst.: 17.4 ccm N (22°, 760 mm).

$C_{12}H_{14}N_2O$. Ber. C 71.28, H 6.95, N 13.86.
Gef. » 71.36, » 7.26, » 13.83.

Dimethyl-cyclobutandion-Dioxim, $C_6H_8(:N.OH)_2$.

0.55 g Dimethyl-cyclobutandion wurden in 2 ccm Alkohol und 10 ccm Wasser gelöst und mit einer Lösung aus 0.7 g Hydroxylamin-Chlorhydrat und 0.53 g Natriumcarbonat in 4 ccm Wasser versetzt. Nach etwa 2-tägigem Stehen hatte die Mischung Krystalle ausgeschieden, welche sich beim Einengen der Mischung noch vermehrten. Trockenausbeute an Krystallen 0.4 g. Die Substanz ist in Äther, Ligroin, Benzol, Chloroform schwer löslich; aus Methyl- oder Äthylalkohol kann sie bequem umkrystallisiert werden und schmilzt dann bei 196—198° unter Zersetzung:

0.1314 g Sbst.: 0.2456 g CO_2, 0.0806 g H_2O. — 0.1430 g Sbst.: 24.5 ccm N (23°, 760 mm).

$C_6H_{10}O_2N_2$. Ber. C 50.70, H 7.04, N 19.72.
Gef. » 50.91, » 6.83, » 19.74.

Zur Identifizierung wurde schließlich das Dimethyl-cyclobutandion nach der Vorschrift von Staudinger[1]) aus α-Brom-propionylbromid und Zink über das Methylketen hergestellt. In wenig befriedigender Ausbeute wurde neben öligen Substanzen ein krystallinischer Körper erhalten, welcher nach dem Umkrystallisieren aus Benzol bei 138° schmolz und in Mischung mit unserem synthetischen Präparat keine

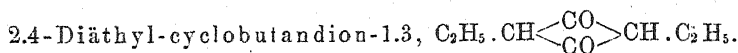
[1]) B. 44, 541, 542 [1911].

Schmelzpunkterniedrigung zeigte, so daß an der Identität beider Substanzen in der Tat kein Zweifel bestehen kann.

Beim Kochen mit Wasser ist das freie Dimethyl-cyclobutandion nur wenig beständiger als die entsprechenden Carbonsäureester:

1.25 g Dion gaben bei 3-stündigem Kochen mit Wasser 0.295 g CO_2 (als 1.30 g Bariumcarbonat gewogen), d. i. 60 % der auf Abspaltung von 1 Mol. CO_2 berechneten Menge (0.49 g).

Mit einigen Synthese-Versuchen, welche von Dimethyl-cyclobutandion zu weiteren alkylierten und acylierten Derivaten führen sollten, hatten wir bisher keinen Erfolg, indem nur schwer trennbare Gemische öliger Körper resultierten.

2.4-Diäthyl-cyclobutandion-1.3, $C_2H_5.CH<^{CO}_{CO}>CH.C_2H_5$.

10 g Diäthyl-cyclobutandion-carbonsäure-äthylester wurden mit einem Brei aus 50 g Barythydrat und 50 ccm Wasser auf dem Wasserbade erwärmt, bis eine filtrierte Probe beim Fällen mit verdünnter Salzsäure keinen Niederschlag mehr gab. Die Lauge wurde dann aufgearbeitet wie oben und ergab 4.1 g Diäthyl-cyclobutandion (62 % der Theorie). Dieser Körper ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und ziemlich leicht löslich in Wasser; aus Ligroin erhält man ihn in kleinen Krystallen vom Schmp. 76—78°. Mit Phenolphthalein und Natronlauge titriert sich das Dion scharf als einbasische Säure:

0.2303 g Sbst.: 0.5777 g CO_2, 0.1859 g H_2O. — 0.1505 g Sbst. brauchten 10.75 ccm $^n/_{10}$-NaOH.

$C_8H_{12}O_2$. Ber. C 68.57, H 8.57, NaOH 28.51.
Gef. » 68.42, » 9.03, » 28.56.

Neutralisiert man die wäßrige Lösung mit Silbercarbonat, so krystallisiert beim Einengen das ziemlich beständige Silbersalz in weißen Blättchen:

0.1663 g Sbst.: 0.0727 g AgCl.

$C_8H_{11}O_2Ag$. Ber. Ag 43.50. Gef. Ag 43.72.

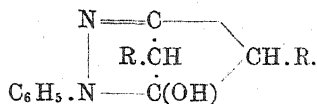
Der Versuch, dieses Silbersalz mittels Jodmethyls in Äther zur Methylierung des Diäthyldions zu verwenden, führte zwar zur Bildung von Jodsilber, aber das resultierende Öl war ein Gemisch, das unter 14 mm Druck bei 120—150° siedete; es wurde nicht näher untersucht.

Mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung gibt das Diäthyl-cyclobutandion wie das niedrige Homologe ein Monophenylhydrazon, $C_8H_{12}O(:N.NH.C_6H_5)$: 3 g des Dions wurden mit 2.4 g Phenylhydrazin in 15-proz. Essigsäure gelöst und erwärmt. Das Hydrazon scheidet sich als Öl ab, das nach einigem Stehen krystallisierte. Ausbeute 3.9 g; aus wäßrigem Alkohol umkrystallisiert, schmilzt es bei 132.5—133.5°.

0.2163 g Sbst.: 0.5818 g CO_2, 0.1555 g H_2O. — 0.1711 g Sbst.: 18.2 ccm N (19°, 764 mm).

$C_{14}H_{18}N_2O$. Ber. C 73.04, H 7.82, N 12.20.
Gef. » 73.35, » 8.04, » 12.42.

Bemerkenswert ist, daß die Monophenylhydrazone der Dialkyl-cyclobutandione sich in Soda nicht mehr auflösen und auch mit Natronlauge nicht mehr zu einfacher Salzbildung neigen; vielleicht kommt ihnen eine bicyclische Formel etwa folgender Art zu:

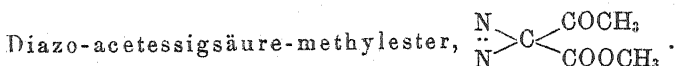
```
         N====C———\
         |   R.CH   >CH.R.
C6H5.N———C(OH)/
```

f) Vergleich dimerer Ketene mit den synthetischen Cyclobutandion-Derivaten.

Obschon bereits die Beschreibung, welche Staudinger z. B. von dem dimeren Äthyl-keten-carbonsäure-äthylester gibt, keinen Zweifel darüber läßt, daß dieser Körper von den oben beschriebenen synthetischen Diäthyl-cyclobutandion-dicarbonsäure-diäthylestern verschieden ist, so schien es doch wünschenswert, den krystallinischen Dimethyl-cyclobutandion-dicarbonsäure-dimethylester mit dem entsprechenden dimeren Methyl-keten-carbonsäure-methylester zu vergleichen, von dem gleichfalls Krystallisationsfähigkeit vorausgesetzt wurde:

Zur Darstellung des letzteren Esters bedienten wir uns der Methode, welche Schroeter und Wachendorff aufgefunden haben, nämlich der Zersetzung der Azi- oder Diazo-Derivate von Ketonen mit der Gruppe CO.C<N:N (CO an R, C an R') durch Erhitzen in indifferenten Lösungsmitteln. Bereits Wachendorff beschreibt in seiner Dissertation (Bonn 1910) die Zersetzung des Wolffschen Diazo-acetessigsäure-äthylesters, eines gelben, unter 12 mm Druck bei 85° siedenden Körpers[1]), welcher beim Kochen in Xylollösung quantitativ 1 Mol. Sticktoff abspaltet und ein öliges Produkt gibt, welches »die Eigenschaften eines Ketens nur noch in abgeschwächtem Maße zeigte«, indem es mit Anilin unter Erwärmung und Bildung eines Methyl-malonestersäure-anilids zu reagieren scheint. Wir wendeten diese Methode auf Diazoacetessigsäure-methylester an, der in ähnlicher Weise wie der Äthylester erhalten wurde:

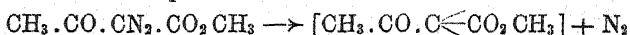
---

[1]) Vergl. Ludw. Wolff, A. **394**, 44 Anm. [1912].

Diazo-acetessigsäure-methylester, $\overset{N}{\underset{N}{\vdots}}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}COCH_3\\COOCH_3\end{matrix}$.

44 g Acetessigsäure-methylester in 60 g Eisessig wurden tropfenweise unter Turbinieren mit 100 g einer 20-proz. Natriumnitratlösung versetzt, mit 400 ccm Eiswasser verdünnt; nach 12-stündigem Stehen im Eisschrank wurden 1200 ccm 15-proz. Schwefelsäure und 80 g Zinkspäne in kleinen Portionen unter Kühlen hinzugefügt; nach abermaligem Stehenlassen im Eisschrank wurde vom Zinkschlamm abgegegossen, mit 1 kg Eis versetzt und 60 ccm 29-proz. Nitritlösung hinzugetropft; nach letztmaligem Stehen im Eisschrank wurde dreimal ausgeäthert. Der Äther hinterließ ein Öl, das zum größten Teil (14.5 g) bei 78—79° unter 14 mm Druck siedete und reiner Diazo-acetessigsäure-methylester war, wie die quantitativ durchgeführten Stickstoff-Abspaltungen zeigten. Im Kolben hinterblieben zwei feste Substanzen: ein in Äther unlösliches Pulver und eine aus Äther in schönen Nadeln vom Schmp. 145° krystallisierende Substanz, die nicht näher untersucht wurden.

Dimerer Methyl-keten-carbonsäure-methylester aus Diazo-acetessigsäure-methylester.

15.8 g (100 Millimol) Diazo-acetessigsäure-methylester wurden in der 4-fachen Menge Xylol gelöst und am Rückflußkühler gekocht; das entwickelte Gas, mit konzentrierter Schwefelsäure gewaschen, um Xyloldämpfe zurückzuhalten, wurde in einem Meßgefäß aufgefangen und der Theorie entsprechend:

$$CH_3.CO.CN_2.CO_2CH_3 \longrightarrow [CH_3.CO.C\!\leqslant\!CO_2CH_3] + N_2$$

2.4 l erhalten.

Aus dem Xylol krystallisierten beim Erkalten 6 g des Umlagerungsproduktes aus.

Ähnlich verlief die Stickstoffabspaltung in amylätherischer Lösung:

1.105 g Diazo-acetessigsäure-methylester wurden in 40 ccm Amyläther gelöst und im CO_2-Strom auf 145° erwärmt, bei welcher Temperatur lebhafte N_2-Entwicklung und freiwillige Temperatursteigerung um etwa 15° eintrat. Es wurden 200 ccm N über Kalilauge aufgefangen bei 27° und 759 mm Druck. Gef. 20 % N, ber. 19.7 %. 4.27 g Diazo-essigsäure-methylester gaben bei gleicher Behandlung 747 ccm N bei 749 mm Druck und 25°. Ber. 0.84 g N, gef. 0.85 g.

Auch hier kommt bei vorsichtig geleiteter Zersetzung beim Erkalten aus dem Amyläther ein großer Teil des Umwandlungsproduktes wohlkrystallisiert heraus, z. B. wurden aus 4 g Diazoester unmittel-

bar 1.5 g krystallinisches Produkt [1]) erhalten, letzteres kann aus Amyläther, Äthyläther oder Benzol-Petroläther umkrystallisiert werden und schmilzt rein bei 94—96°. Analyse und Mol.-Gewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung in Benzol gaben Zahlen, welche auf $\left[\begin{matrix}CH_3 \\ CH_3O.CO\end{matrix}>C:CO\right]_2$ stimmten.

0.2683 g Sbst.: 0.5211 g CO_2, 0.1339 g H_2O. — 0.2154 g Sbst.: 0.4166 g CO_2, 0.1084 g H_2O.

0.1457 g Sbst. in 24.56 g Benzol gaben $\Delta = 0.129°$. — 0.3573 g Sbst. in 24.56 g Benzol gaben $\Delta = 0.302°$. — 0.5360 g Sbst. in 24.56 g Benzol gaben $\Delta = 0.439°$.

$C_{10}H_{12}O_6$. Ber. C 52.97, H 5.26, Mol.-Gew. 228.
Gef. » 52.97, 52.73, » 5.54, 5.59, » 231, 240, 247.

Diese Substanz ist isomer mit dem bei 52° schmelzenden Carbmethoxylierungsprodukt des synthetischen Dimethyl-cyclobutandioncarbonsäure-methylesters. Abgesehen von den physikalischen Konstanten, zeigt sich der Unterschied der beiden Substanzen besonders im Verhalten gegen Natriumalkoholat:

2.28 g des dimeren Methyl-keten-carbonsäure-methylesters wurden in 5 ccm Methylalkohol gelöst, wobei keine Reaktion eintrat, sobald man aber ein kleines Schnitzel Natriummetall oder einige Tropfen Natriumalkoholatlösung einträgt, erwärmt sich das Gemenge lebhaft. Nach 12-stündigem Stehen wird der Alkohol abdestilliert, der Rückstand fraktioniert und so eine konstant bei 174° siedende Flüssigkeit (2.25 g) erhalten, welche sich als Methyl-malonsäure-methylester erwies.

1.5 g des Esters wurden mit 20 ccm methylalkoholischer Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur verseift; es wurden 1.3 g Kaliumsalz und hieraus 1.05 g freie Methyl-malonsäure, Schmp. 133°, erhalten.

0.169 g Sbst. brauchten 28.55 ccm $^n/_{10}$-NaOH.

$C_4H_6O_4$. Ber. NaOH 67.79. Gef. NaOH 67.46.

Ganz ähnlich verhält sich der nach Staudinger aus Äthyl-brommalonestersäurechlorid hergestellte dimere Äthyl-keten-carbonsäure-äthylester. Da die Versuche bei diesem Ester zunächst

[1]) Neben dem farblosen, in Blättchen krystallisierenden dimeren Methylketen-carbonsäureester bilden sich stets orangegelbe, kleine Nadeln, die durch Auslesen abgetrennt werden können und nach dem Umkrystallisieren aus Äther bei 114—116° unter Aufhellung der Farbe schmelzen; in Wasser sind sie unlöslich, in Natronlauge lösen sie sich mit gelber Farbe, werden aber durch Salzsäure nicht wieder gefällt. Zur näheren Untersuchung hatten wir nicht genug von dieser Substanz.

nicht mit Spuren, sondern mit der atomaren Menge Natrium ausgeführt wurden, erhielt man hier ein Gemisch von Äthyl-malonestersäure mit Äthyl-malonsäureester infolge teilweiser Verseifung des letzteren.

Mit Anilin erwärmt der dimere Methylketen-carbonsäure-methylester sich gleichfalls stark: 1.4 g dimerer Methyl-keten-carbonsäure-methylester wurden mit 10 ccm Anilin versetzt und nach Abklingen der Selbsterwärmung noch einige Zeit auf dem Wasserbade digeriert, alsdann der Anilin-Überschuß nach Verdünnen mit Äther mit Salzsäure weggewaschen, der Äther getrocknet, verdunstet; er hinterläßt 2 g krystallinisch erstarrendes Öl, welches nach Umkrystallisieren aus wäßrigem Alkohol und aus Äther-Petroläther bei 83—85° schmilzt. Die Stickstoffbestimmungen ergaben, daß 1 Mol. dimerer Methylketen-carbonsäure-ester sich mit 1 Mol. Anilin verbunden hatte, also eine Substanz der Formel $\left(\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3O_2C \end{matrix}\!\!>C:CO\right)_2, NH_2.C_6H_5$ entstanden war, die man vielleicht als Dimethyl-aceton-dicarbon-dimethylestersäure-anilid,

$$CH_3OCO.CH(CH_3).CO.C(CH_3)(COOCH_3).CO.NH.C_6H_5$$

auffassen kann.

0.1810 g Sbst.: 7.20 ccm N (18°, 759.4 mm). — 0.2493 g Sbst.: 10.00 ccm N (18°, 757 mm).

$C_{16}H_{19}O_6N$. Ber. N 4.38. Gef. N 4.67, 4.73.

Die Substanz ist verschieden von Methyl-malonmethylestersäure-anilid $CH_3.CH(COOCH_3).CO.NH.C_6H_5$, welches zum Vergleich aus Methyl-malonmethylestersäurechlorid mit Anilin hergestellt wurde; ein solches Präparat schmolz nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Äther-Petroläther und aus Äther allein zwar ebenfalls bei 83—86°, eine Mischprobe mit dem obigen Anilid gab aber starke Schmelzpunkterniedrigung auf 65—75°.

Ähnliche Beobachtungen wie bei den Diazo-acetessigestern wurden bei den Diazo-benzoyl-essigestern gemacht. Der Diazo-benzoyl-essigsäure-methylester wurde aus dem Isonitroso-benzoyl-essigsäure-methylester, Schmp. 138—139°, nach der Wolffschen Methode nur in unbefriedigender Ausbeute gewonnen[1]). Es wurde daher für

---

[1]) Staudinger und Caminada (B. 49, 1987 [1916]) haben durch einige Abänderungen in den Reduktionsbedingungen den Isonitroso-benzoyl-essigsäure-methylester, für den sie freilich einen niedrigeren Schmelzpunkt (128°) angeben, mit besserem Erfolg in krystallinischen Benzoyl-diazoessigsäure-methylester überführen können. Denselben Ester haben Staudinger, Becker und Hirzel (l. c. S. 1986) ferner auch aus Benzoylbromid und Diazo-essig-

einen eingehenderen Versuch der nach der Vorschrift von Wolff bequem erhältliche Diazo-benzoyl-essigsäure-äthylester gewählt:

3.7 g Diazo-benzoyl-essigsäure-äthylester wurden in 200 ccm Xylol gelöst und bis zum Sieden des letzteren erwärmt, es wurden 435 ccm Stickstoff aufgefangen (berechnet 485 ccm); das Xylol hinterließ 2.7 g bräunliches Öl, das nicht zum Krystallisieren zu bringen war. Es wurde ohne weitere Reinigung in 10 ccm Alkohol gelöst, mit diesem allein trat keine Reaktion ein; auch bei Zusatz eines Schnitzelchens Natriummetall war zunächst Selbsterwärmung nicht mit Sicherheit festzustellen. Nach mehrstündigem Stehen wurde der Alkohol abdestilliert und der Rückstand im Hochvakuum fraktioniert, unter ca. 0.3 mm Druck destillierten zwischen 100—125° 1.2 g über, die im wesentlichen aus Phenyl-malonester bestanden: 0.85 g des Destillats gaben durch Verseifen mit alkoholischem Natrium 0.7 g phenylmalonsaures Natrium, aus dem 0.55 g reine Phenyl-malonsäure, bei 152° (unter Zersetzung in Phenylessigsäure und CO_2) schmelzend erhalten wurden.

0.1059 g Sbst. brauchten 11.7 ccm $^n/_{10}$-NaOH.

$C_9H_8O_4$. Ber. NaOH 44.44. Gef. NaOH 44.20.

Verhalten des dimeren Ketens, $(CH_2:CO)_2$, gegen Alkohol mit Spuren von Natrium.

Das Keten wurde durch Zersetzung von Essigsäureanhydrid mit elektrischem Heizdraht in einem Apparat hergestellt, welcher sich von dem von Wilsmore und seinen Mitarbeitern[1]) beschriebenen durch Anbringung einiger Schliffe statt Stopfen und verbesserter Kondensationsvorlagen unterschied. Im allgemeinen können die Angaben Wilsmores über das Keten und seine Umwandlung in das dimere Keten bestätigt werden.

0.9 g dimeres Keten wurden mit 1 ccm Methylalkohol gemischt, wobei keine Temperaturerhöhung eintrat; auf Zusatz von 2 Tropfen sehr verdünnter Natriummethylatlösung erhöhte sich die Temperatur der Flüssigkeit von 19° auf 30°. Über Nacht schieden

---

säure-methylester hergestellt. — Es sei an dieser Stelle darauf verwiesen, daß die Methode, aus Säurechloriden und Diazoessigester Acyl-diazoessigester herzustellen, nicht neu ist, sondern daß Schlotterbeck (Ch. Z. **1908**, 934) bereits im Jahre 1908 aus Acetylchlorid und aus Trichlor-acetylchlorid mit Diazo-essigester Acetyl-diazoessigester und Trichloracetyl-diazoessigester dargestellt hat. Da Schlotterbeck sich (l. c.) das weitere Studium dieser Reaktion vorbehalten hatte, haben wir seinerzeit von der Heranziehung dieser Methode für unsere Versuche abgesehen.

[1]) Soc. **97**, 1970, 1984 [1910].

sich 0.17 g eines weißen Pulvers aus, vermutlich ein höheres Polymerisationsprodukt des Ketens; das Filtrat davon, welches etwas nach Essigester roch, wurde im Vakuum fraktioniert und gab 0.6 g reinen Acetessigsäure-methylester, welcher durch Kondensation mit Phenylhydrazin zu Phenyl-methyl-pyrazolon charakterisiert wurde.

Ebenso verhält sich das dimere Keten gegen Äthylalkohol; aus 1.9 g dimerem Keten, 2.65 g Alkohol und 0.0005 g Natrium wurden neben weißer, pulveriger Ausscheidung 3.4 g Filtrat erhalten, welches zum größeren Teil aus Acetessigsäure-äthylester bestand[1]).

Stickstoff-Abspaltung aus Diacetyl-diazomethan, Acetyl-benzoyl-diazomethan, Diazo-aceton und Diazo-acetophenon durch Erwärmen in indifferenten Lösungsmitteln.

Diese Versuche wurden unternommen, um festzustellen, ob bei der Stickstoff-Spaltung der obengenannten Substanzen, ähnlich wie bei Azibenzil und Diazo-acetessigester, monomere oder polymere Ketene entständen. Die Stickstoff-Abspaltung verlief überall ziemlich gleichmäßig und quantitativ unter spontaner Wärmeentwicklung, und wir erwähnen deshalb hier diese Versuche; die Rückstände aber scheinen verwickelt zusammengesetzte Gemische zu sein, deren Strukturaufklärung bei den bisher ausgeführten ersten Versuchen noch nicht erfolgt ist.

1) Diacetyl-diazomethan, $(CH_3.CO)_2CN_2$, wurde nach der Vorschrift von L. Wolff und Greulich (A. **394**, 37 [1912]) dargestellt; es siedet bei 0.2 mm Druck unzersetzt bei 53—54°; 2 g wurden in 8 ccm Amyläther gelöst und erwärmt, bei 100° Innentemperatur beginnt lebhafte Stickstoffentwicklung und die Temperatur steigt spontan um etwa 20°; es wurden der Theorie entsprechend 375 ccm Stickstoff aufgefangen. Das nach Abdestillieren des Amyläthers rückständige Öl wurde bei 12 mm Druck destilliert und gab neben Vorlauf und Rückstand 1 g eines gelblichen Öles als Destillat zwischen 140—175°, das also noch ein Gemisch zu sein scheint. — Ähnlich verhält sich Benzoyl-acetyl-diazomethan, $\begin{matrix}C_6H_5CO\\CH_3CO\end{matrix}>CN_2$, das in Xylollösung erwärmt, gleichfalls 1 Mol. N_2 und als Rückstand ein dickflüssiges, schwer flüchtiges, nicht krystallisierbares Öl lieferte.

[1]) Chick und Wilsmore (l. c. S. 1984) haben anscheinend bei der Einwirkung größerer Mengen Natriumäthylat in alkoholischer Lösung aus dem dimeren Keten ein Produkt erhalten, welches als Na-Salz der Butyryl-essigsäure angesprochen wird. Bei meinen Versuchen spielt das Natriumäthylat nur die Rolle eines Katalysators für die Übertragung des Alkohols auf das dimere Keten.

2) Diazo-aceton, $CH_3.CO.CH:N_2$, wurde durch Spaltung von Diacetyl-diazomethan nach L. Wolff (l. c. S. 38) dargestellt: 1.25 g wurden in 6 ccm Amyläther gelöst und erwärmt, auch hier steigt, nachdem bei 110—120° die Zersetzung begonnen hat, die Innentemperatur über die Badtemperatur, und es entwichen 340 ccm Stickstoff (350 ccm berechnet). Das Zersetzungsöl, das sich teilweise schon aus dem Amyläther beim Erkalten ausschied, wurde im Hochvakuum fraktioniert, gab einige Tropfen Vorlauf (von 100° an), eine Hauptfraktion von 120—150° und pechartigen Rückstand; die ölige Hauptfraktion enthält anscheinend weder dimeres Methylketen noch Dimethyl-cyclobutandion (s. oben).

3) 2.2 g Diazo-acetophenon, $C_6H_5.CO.CH:N_2$, aus Benzoyl-acetyl-diazomethan durch Spaltung hergestellt, wurden in 10 ccm Amyläther gelöst und erhitzt; bei 128° begann lebhafte N_2-Entwicklung, die Temperatur stieg spontan bis 157°, es wurden 350 ccm Stickstoff aufgefangen, aus dem Amyläther schieden sich schon in der Wärme 0 2 g eines schwer löslichen, hochschmelzenden krystallinischen Pulvers ab, aus dem sich durch Extraktion mit Benzol und Äther noch ein zweiter, nach dem Umkrystallisieren aus Essigäther bei 217° schmelzender Körper abtrennen ließ. Der Amyläther hinterließ 1.3 g Öl, von dem beim Destillieren im Hochvakuum nur 0.2 g eines bei 140—160° übergehenden Destillates gewonnen wurden, der Rest war Harz. Ähnlich verlief die Zersetzung des Diazoacetophenons in Xylol; auch hier wurde aus 2 g des Diazokörpers die berechnete Menge Stickstoff, 0.2 g des hochschmelzenden, aus Nitrobenzol umkrystallisierbaren, 0.1 g des aus Essigäther krystallisierbaren, bei 217° schmelzenden Körpers und 1.4 g Öl erhalten, dessen Aufarbeitung gleichfalls keine Andeutung für Vorhandensein von Diphenyl-cyclobutandion oder eines polymeren Phenylketens gab.

Zusammenfassung der Ergebnisse dieser Arbeit.

1) *symm.*-Dialkyl-aceton-dicarbonsäureester werden durch Schwefelsäure unter Alkohol-Abspaltung (als Hauptreaktion) in Dialkyl-cyclobutan-1.3-dion-carbonsäureester verwandelt; daneben entstehen durch Wasserabspaltung Dialkyl-dialkoxy-pyrone, schwach basische Substanzen.

2) Die Dialkyl-cyclobutan-1.3-dion-carbonsäureester werden durch viele Reagenzien, wie Wasser, Anilin, Hydrazin, Hydroxylamin, Natriumalkoholat und Halogenalkyle, unter Ringspaltung in Derivate der Aceton-dicarbonsäure umgewandelt.

3) Die Salze der *aci*-Formen der Dialkyl-cyclobutan-1.3-dion-carbonsäureester sind beständiger, sie werden durch Erwärmen mit Baryt zu Dialkyl-cyclobutan-1.3-dionen abgebaut.

4) Dimethyl- und Diäthyl-cyclobutan-1.3-dion, welche näher untersucht wurden, bilden in ihren *aci*-Formen beständige einbasische Salze, geben Monophenylhydrazone und Dioxime.

5) Die Dialkyl-cyclobutan-1.3-dion-monocarbonsäureester geben mit Natrium oder Pyridin und Chlorkohlensäure-estern Dialkyl-cyclobutan-1.3-dion-dicarbonsäurester, welche mit Brom unter Bromalkylabspaltung Substanzen liefern, die wahrscheinlich als Di-alkyl-brom-aceton-tricarbonestersäure-anhydride zu betrachten sind.

6) Die Dialkyl-cyclobutan-1.3-dion-dicarbonsäureester werden durch Natriumalkoholat glatt wieder zu den Monocarbonsäureestern der Dialkyl-cyclobutandione abgebaut.

7) Der Diäthyl-cyclobutan-1.3-dion-dicarbonsäure-diäthylester ist nicht identisch mit dem durch Polymerisation von Äthyl-keten-carbonsäure-äthylester entstehenden dimeren Äthyl-keten-carbonsäure-äthylester; ebenso ist der krystallinische Dimethyl-cyclobutan-1.3-dion-dicarbonsäure-dimethylester nicht identisch mit dem aus Diazo-acetessigsäure-methylester durch Stickstoffspaltung, Umlagerung und Polymerisation gebildeten krystallinischen dimeren Methyl-keten-carbonsäure-methylester.

8) Die dimeren Alkyl-keten-carbonsäureester werden in alkoholischer Lösung durch Spuren von Natrium spontan unter Depolymerisation in Alkyl-malonsäureester umgewandelt; ebenso verhält sich das aus Diazo-benzoyl-essigester durch Stickstoffspaltung usw. entstehende Produkt: es liefert mit Alkohol und Spuren von Natrium Phenyl-malonester.

9) Das dimere Keten, $(CH_2:CO)_2$, von Chick und Wilsmore kann nicht Cyclobutan-1.3-dion sein, denn es unterscheidet sich in jeder Beziehung völlig von den in dieser Arbeit wohlcharakterisierten Dialkyl-cyclobutan-1.3-dionen; z. B. liefert es in alkoholischer Lösung mit Spuren von Natrium Acetessigester.

10) Die durch Umwandlung des Phenyl-ketens, $C_6H_5.CH:CO$, entstehenden beiden isomeren Produkte (Staudinger) der Formel $(C_6H_5)_2C_2H_2O_2$ sind wahrscheinlich I als dimeres Phenylketen, $(C_6H_5.CH:CO)_2$, II als Diphenyl-cyclobutan-1.3-dion zu betrachten, I geht durch Synthese in II über.

Im gleichen Isomerieverhältnis von Molekülaggregat zu unitärem Molekül stehen die dimeren Alkyl-keten-carbonsäureester zu den Dialkyl-cyclobutan-1.3-dion-dicarbonsäureester, aber auch jene können infolge intermolekularer Synthese in dieselben Umwandlungsprodukte (Dialkyl-aceton-Derivate) übergehen wie diese.

11) Wie Diazo-benzoyl-phenyl-methan (Azibenzil) und die Diazo-acylessigester, erleiden auch Diazo-benzoyl-aceton, Diazo-acetyl-aceton, Diazo-acetophenon und Diazo-aceton

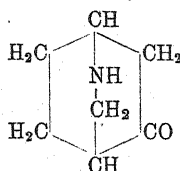
in indifferenten Lösungsmitteln oberhalb 100° glatt Stickstoffspaltung, die Rückstände dieser letztgenannten Spaltung scheinen aber verwickelt zusammengesetzt und höchstens zum kleinen Teil mono- oder dimere Ketene zu sein, welche bei Spaltung erstgenannter Substanzen, wie gezeigt wurde, glatt entstehen.

---

290. J. Houben und Alexander Pfau: Berichtigung.

(Eingegangen am 28. Oktober 1916).

In unserer Mitteilung über katalytische Hydrierung[1]) ist unter dem Formelbilde

CH
H_2C — CH_2
NH
CH_2
H_2C — CO
CH

auf Seite 2295 statt »Nor-Tropinon« zu lesen »*iso*-Nor-Tropinon«. Die älter Merlingsche Auffassung, wonach vorstehende Formel dem Nor-Tropinon zukommt, ist bekanntlich durch die Willstättersche Cycloheptan-Formel verdrängt.

[1]) B. 49, 2294 [1916].

---

291. K. Hess: Berichtigung zu der Arbeit: Über den Abbau des Scopolins. Erwiderung an Hrn. E. Schmidt.

(Eingegangen am 1. November 1916.)

Auf S. 2338, Zeile 15 v. o. muß der Satz lauten: Da die Möglichkeit bestand, daß dieses analytische Material eine *N*-Methyl-piperidin-α,α'-dicarbonsäure ist, wurde dort versucht, diese Säure synthetisch zu gewinnen, was nach Angabe von Hrn. Schmidt daselbst nicht gelungen ist.

Der Nachsatz war von mir auf dem Korrekturbogen versehentlich gestrichen worden.

Berichtigungen.

Jahrg. 49, Heft 13, S. 1753, Zeile 7 v. o. lies: »Conway« statt »Conwenz«.

» 49, » 13, S. 1755, Zeile 21 v. o. lies: »Tcherniac« statt »Tscherniae«.

» 49, » 13, S. 1756, Zeile 2 v. o. lies: »Brunner« statt »Brauner«.

» 49, » 13, S. 1761, Zeile 16 v. o. lies: »Ferrocyankalium« statt »Ferricyankalium«.

» 49, » 13, S. 1772, Zeile 26 v. o. lies: »Privatdozenten« statt »Proviatdozenten«.

» 49, » 13, S. 1787, Zeile 29 v. o. lies: »der Staaten« statt »des Staates«.

» 49, » 13, S. 1792, Anmerkung, letzte Strophe, Zeile 6 v. u. lies: »Geistes« statt »gentes« und Zeile 7 v. u. »stehen« statt »sterben«.

» 49, » 13, S. 1796, Zeile 25 v. o. lies: »des Alters« statt »der Alten«.

» 49, » 13, S. 1805, Zeile 5 ist das Wort »Halbe« unter Semidin statt unter Diphenylin zu setzen.

» 49, » 13, S. 1805, Zeile 16 v. o. lies: »es« statt »er«.

» 49, » 13, S 1816, Zeile 7 v. o. lies: »Azo-*p*-tolin« statt »Azo-*p*-toluidin«.

» 49, » 14, S. 2406, Zeile 10 v. u. lies: »**1.5109**« statt »1.5009«.

Buchdruckerei A. W. Schade, Berlin N., Schulzendorferstraße 26.

Besondere Sitzung vom 11. November 1916.

Vorsitzender: Hr. H. Wichelhaus, Präsident.

Der Vorsitzende begrüßt den Redner des Abends, Hrn. Prof. Dr. M. von Laue, Frankfurt a. M., sowie die Vertreter der eingeladenen Vereine, Behörden und Institute.

Hierauf erhält Hr. Prof. Dr. M. von Laue das Wort zu seinem Vortrage über

»Krystallforschung mit Röntgen-Strahlen«,

an den sich die folgende Ansprache des Vorsitzenden anschließt:

»Sehr geehrter Herr Kollege«!

»Der allseitige, rauschende Beifall, der Ihrem Vortrag gefolgt ist, hat Ihnen gezeigt, welchen Eindruck Ihre geistreichen Auseinandersetzungen gemacht haben.

Sie haben die Lösung einer Frage, die seit langer Zeit die größten Geister beschäftigt hat, auf den Weg des Experiments gebracht.

Wir Chemiker werden durch die Zusammenstellungen der Atome, die Sie vorführten, vor allem an Kekulé und seine Bilder von Kohlenstoff-Verbindungen erinnert.

Wenn wir täglich und stündlich sehen, daß ein Hauptstück, welches aus seiner Gedanken-Arbeit hervorging, das Sechseck, eine Bedeutung gewinnt, wie das Dreieck des Pythagoras, so ist doch kein Zweifel, daß die ganze Auffassung Kekulés von der Atom-Verkettung durch experimentelle Beweise noch gewinnen würde.

Ähnlich steht es mit den Arbeiten der Mineralogen, welche seit Hauys Zeiten, das heißt seit dem 18. Jahrhundert, eine Anschauung von der Struktur der Krystalle zu geben versuchten.

Mit Bewunderung sehen wir nun, daß diese Dinge dem Experiment zugänglich werden. Die Verbindung der Namen

Röntgen und von Laue

hat einen verheißungsvollen Klang. Wie Röntgen Gegenstände beleuchtet hat, die im Dunkeln waren und dunkel zu bleiben verurteilt

schienen, so haben Sie uns Bilder vorgeführt, die durch Atomgruppen hervorgerufen sind, das heißt durch Dinge, die bisher nur der Gedankenwelt angehörten.

Möge es Ihnen gelingen, auf dem betretenen Wege immer weiter vorzudringen und immer mehr Bestimmtes an die Stelle von Ahnungen zu setzen.

Ich habe die Ehre und Freude, im Namen der Deutschen Chemischen Gesellschaft Ihnen aufs herzlichste für Ihre Mitteilungen zu danken«.

Der Vorsitzende: H. Wichelhaus.

Der Schriftführer: F. Mylius.

Sitzung vom 27. November 1916.

Vorsitzender: Hr. H. Wichelhaus, Präsident.

Das Protokoll der Sitzung vom 23. Oktober wird genehmigt.

Der Vorsitzende begrüßt die auswärtigen Mitglieder, Hrn. A. Hess, Höchst a. M., Hrn. H. Franzen, Karlsruhe, Hrn. E. Fromm, Freiburg i. B., Hrn. R. Stollé, Heidelberg und macht sodann der Versammlung die folgenden Mitteilungen:

»Am 8. November 1916 verschied nach längerer schwerer Krankheit unser langjähriges Mitglied, Dr.

J. J. Koch

in Zürich. Geboren am 20. Mai 1847 in Diessenhofen, Kanton Thurgau, Schweiz, widmete er sich erst der Apotheker-Laufbahn, dann dem Studium der Chemie unter Professor Wislicenus und Bolley in Zürich und wurde erster Assistent bei Professor Emil Kopp, dem Nachfolger Bolleys. Im Januar 1873 trat er in die Chemische Fabrik der Gebrüder Gessert in Elberfeld ein.

Mit ihm geht einer der Letzten dahin, welche von hervorragendem Einfluß auf die Entwicklung der Alizarin-Fabrikation gewesen sind, ja man kann behaupten, daß erst durch das von ihm verbesserte Verfahren der Alizarinschmelze dieser Industriezweig lebensfähig geworden ist. Er war es, der den Zusatz oxydierender Mittel zur Alizarinschmelze einführte (1873 in der Fabrik der Gebr. Gessert in Elberfeld) und dadurch mit einem Schlag die Alizarinausbeute von 30 % auf über 90 % der Theorie erhöhte, nachdem er ebenfalls in Elber-

feld das Druckschmelzverfahren eingeführt hatte. Auch die Darstellung der Anthrachinon-sulfonsäuren hat er ganz wesentlich verbessert, indem er schon im Frühjahr 1873 anstelle des damals allein erhältlichen 12-proz. Oleums ein solches mit 40—70 % Schwefelsäureanhydrid-Gehalt einführte.

Im Jahre 1876 verließ Koch die Elberfelder Fabrik, wandte sich zunächst nach Basel, woselbst er sich den philosophischen Doktorgrad erwarb, und trat 1878 in die Chemische Fabrik von K. Oehler in Offenbach ein, in welcher er bis 1880 verblieb. Im gleichen Jahre übernahm er die französische Filiale der Höchster Farbwerke in Creil bei Paris, welche er 25 Jahre erfolgreich leitete.

Die Ruhe, welche er in Zürich zu finden hoffte, konnte er leider nur kurze Zeit genießen. Anfang Oktober 1908 erlitt er gelegentlich eines Besuches in Karlsruhe einen Schlaganfall, von dessen Folgen er sich nicht wieder völlig erholte, und am 8. November machte ein sanfter Tod seinem Leben ein Ende.

Der Verstorbene gehörte unserer Gesellschaft 38 Jahre als Mitglied an.

Von den Mitgliedern der Gesellschaft sind auf dem Felde der Ehre gefallen:

Erich Deipser, Erlangen,
Dr. G. Heimbürger, Göttingen,
Dr. K. Petow, Dessau.

Ich bitte, sich zum Andenken der Verstorbenen erheben zu wollen.

Mit dem Eisernen Kreuz I. Klasse wurde ausgezeichnet Hr. Prof. Dr. A. Thiel, Marburg; das Eiserne Kreuz II. Klasse erhielt Hr. Prof. Dr. R. Hoffmann, Clausthal i. H.

Die Deutsche Bunsen-Gesellschaft bittet mitzuteilen, daß ihre Hauptversammlung in diesem Jahre in beschränktem Umfange am 20. und 21. Dezember in Berlin stattfinden wird. Mit Rücksicht auf die allgemeine Lage ergehen diesmal keine besonderen Einladungen; Gäste sind jedoch willkommen.«

Der Schriftführer verliest den auf S. 2751 abgedruckten Auszug aus dem Protokoll der Vorstandssitzung vom 21. November d. J.

Als ordentliche Mitglieder treten der Gesellschaft wieder bei die HHrn.:

Haas, Dr. Fr., Emmendingen (Baden);
Sjollema, Prof. Dr. B., Utrecht (Holland);
Stern, Dr. Herm., Berlin W. 30.

Als außerordentliche Mitglieder sind aufgenommen die HHrn.:

Schumann, Dr. L., Berlin;
Voter, P. Conant, Middlebury, Vermont, U. S. A.;
Bahr, Dr. H., Göttingen;
Kallenberg, Sten, Stockholm;
Moeller, Dr., Hamburg;
Osa, Dr. A. S. de, Berlin;
Silbermann, Dr. Th., Halle a. S.;
Burgstaller, Dr. S., Berlin;
Schäfer, Dr. A., Hamburg.

Als außerordentliche Mitglieder werden vorgeschlagen:

Hr. Biegel, J. W., Fahrstr. 17, Erlangen (durch O. Fischer und E. Diepolder);
» Freund, Dr. M., Androssy ut 2, Budapest VI (durch F. F. Nord und A. Klemenc);
» Gerlach, Komm.-Rat, Dir. Dr. A., Vahrenwalderstr. 100, Hannover (durch M. Bodenstein und R. Behrend);
» Haller, Jos., Einhornstr. 3, } Erlangen (durch M. Busch und H. Apitzsch);
» Hartmuth, Paul, Halmstraße 11, } Erlangen (durch M. Busch und H. Apitzsch);
» Jaubert, Dr. M., 102 rue de Carouge } Genf (durch A. Pictet und F. Reverdin);
Frl. Nicolaeva, W., 6 place des Philosophes } Genf (durch A. Pictet und F. Reverdin);
Hr. Knause, Ziv.-Ing. N., Alby (Schwed.) (durch B. Holmberg und H. Körner);
» Klatte, Dr. Fr., Neustr. 57, Schwanheim a./M. (durch E. Zacharias und H. Specketer);
» Kerkhoff, Dr. Ed. van den, Blücherstr. 29, Neuß (durch G. Stalmann und H. Jost);
» Lieber, Dr. G. D., Innrain 24, Innsbruck (durch J. Zehnter und H. Fischer);
» Müller, Willy, Lauterstr. 37, Berlin-Friedenau (durch E. Tiede und S. Gabriel);
» Schenke, Dr., Agrikult.-chem. Vers.-Stat., Breslau X (durch F. Mylius und H. Jost);
» Schaumann, Dr. H., Hotel Stadt Hamburg, Halle a. S. (durch E. Abderhalden und A. Fodor);
» Schwarz, A., Unterlindau 58, Frankfurt a. M. (durch F. Mayer und E. Speyer);
Frau Türk, Dr. Paula, Luisenstr. 64, Berlin (durch F. Mylius und H. Jost);
Hr. Winderlich, Prof. R., Adlerstr. 13, Oldenburg/Gr. (durch B. Lepsius und E. v. Lippmann);
» Mamlock, Dr. L., Salzufer 16, Charlottenburg (durch W. Connstein und K. Lüdecke);

Hr. Schüll, Gust., Fa. C. Schleicher & Schüll, Düren (Rheinl.) » Wolff, Dr. Emil, Dahlmannstr. 5, Charlottenburg » Fleischer, H. C., Köhlerstr. 45, Berlin-Lichterfelde	(durch B. Lepsius und F. Mylius);
» Schunck, Walter, Chem. Inst. d. Universität, » Hartmann, Carl, Chem. Inst. d. Universität,	Straßburg i. E. (durch E. Weitz und P. Ruggli).

In der Sitzung wurde von Hrn. A. Stock folgender Vortrag gehalten:

A. Stock: Siliciumchemie und Kohlenstoffchemie.

Der Vorsitzende: H. Wichelhaus. Der Schriftführer: F. Mylius.

Auszug aus dem

Protokoll der Vorstandssitzung

vom 21. November 1916.

Anwesend die HHrn. Vorstandsmitglieder: H. Wichelhaus, O. Antrick, A. Bannow, P. Friedländer, S. Gabriel, B. Lepsius, W. Marckwald, C. A. v. Martius, F. Mylius, A. Rosenheim, A. Stock, sowie der Leiter der Abteilung für chemische Sammelliteratur Hr. P. Jacobson.

Auszug aus Nr. 51: Das bisher für die »Berichte« verwendete Hadern-Papier wird im Jahre 1917, sofern es überhaupt erhältlich sein sollte, einen kaum erschwinglichen Preis erreichen. Der Vorstand stimmt für den Jahrgang 1917 der Wahl eines holzfrei satinierten Papiers aus Holz-Zellulose zu.

53. Der Vorstand setzt den Umfang, welchen der Jahrgang 1917 der »Berichte« einschließlich der Nekrologe höchstens annehmen soll, auf 180 Bogen fest.

55. Hr. W. Marckwald berichtet über die Begründung des Liebig-Stipendien-Vereins (E. V.), die im Anschluß an die Anregungen der Deutschen Bunsen-Gesellschaft (vgl. Heft 13, S. 1835,

Protokoll **1916**, Nr. 38) erfolgt ist. Der Verein hat den Zweck, deutschen Chemikern nach abgeschlossenem Hochschulstudium, in erster Linie solchen, die promoviert haben, durch Gewährung von Stipendien die Möglichkeit zu verschaffen, als Assistenten von Hochschullehrern ihre Kenntnisse zu erweitern. Die Deutsche Chemische Gesellschaft hat in den Verwaltungsrat einen Vertreter zu entsenden. Der Vorstand ernennt als Vertreter für die nächsten 2 Jahre Hrn. W. Marckwald.

An die vorgelegte Satzung knüpft Hr. C. A. v. Martius einige kritische Bemerkungen, deren weitere Verfolgung Hrn. W. Marckwald anheimgestellt wird.

56. Zu Vertretern der Gesellschaft im »Ausschuß zur Wahrung der gemeisamen Interessen des Chemikerstandes« für das Jahr 1917 werden die HHrn. E. Beckmann (als Vorsitzender) und W. Marckwald gewählt.

60. Es wird beschlossen, anfangs des Jahres 1917 anstelle eines neuen Mitgliederverzeichnisses einen Nachtrag herauszugeben, in welchem 1. die Adressenänderungen, 2. die 1915/16 neu aufgenommenen und 3. die ausgetretenen und die verstorbenen Mitglieder enthalten sind.

61. Auch im Jahre 1917 sollen die Gesellschafts-Sitzungen nur einmal monatlich stattfinden (vgl. Protokoll **1915**, Nr. 45). Die »Berichte« werden (zum Teil als Doppelhefte) im Anschluß an die Sitzungstage herausgegeben.

Die Termine sind wie folgt festgesetzt:

	»Berichte«-Ausgabe:	Sitzungstage:
Nr. 1:	13. Januar	15. Januar
» 2/3:	10. Februar	12. Februar
» 4/5:	10. März	12. März
» 6/7:	21. April	23. April
» 8/9:	19. Mai	21. Mai
» 10:	16. Juni	18. Juni
» 11/12:	14. Juli	16. Juli
» 13:	22. September	— ——
» 14:	20. Oktober	22. Oktober
» 15/16:	17. November	19. November
» 17:	8. Dezember *)	10. Dezember

*) Das Schlußheft des Jahrgangs 1917 wird im April 1918 erscheinen.

Der Vorsitzende:	Der Schriftführer:
H. Wichelhaus.	F. Mylius.

Mitteilungen.

292. Paul Rabe: Zur Kenntnis der Chinaalkaloide. XVII: Über den Abbau von Cincholoipon zu 4-Aminomethyl-3-äthyl-piperidin.

(In Gemeinschaft mit Dr. Richard Pasternack.)

[Aus dem Chemischen Staatslaboratorium in Hamburg.]

(Eingegangen am 25. Oktober 1916.)

Nachdem ich einen Weg zur Überführung der Chinatoxine in die Chinaketone und weiter in die Chinaalkaloide ausgearbeitet und so von den 4 vinylhaltigen Alkaloiden das Cinchonin und sämtliche 4 äthylhaltige, nämlich das Dihydro-chinin, Dihydro-chinidin, Dihydro-cinchonin und Dihydro-cinchonidin, partiell synthetisiert hatte, bezeichnete ich als das nächste Ziel den Aufbau der Chinatoxine oder allgemeiner das Zusammenschweißen von Spaltungsprodukten der Chinaalkaloide[1]).

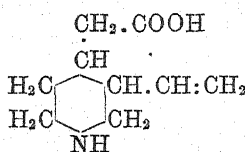
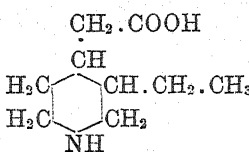
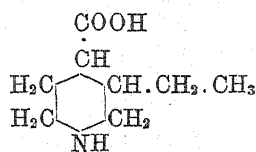
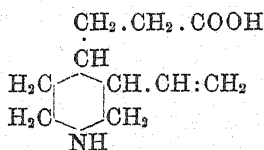
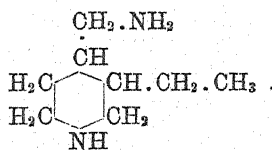
Für solche Versuche kommen das Merochinen (I.) und das Cincholoipon (II.) und ihnen nahestehende Verbindungen in Betracht. Auch die um 1 Kohlenstoffatom sowohl ärmeren wie reicheren Glieder beider Reihen, z. B. die Äthyl-piperidin-carbonsäure (III.) und die Vinyl-piperidyl-propionsäure, das sogenannte Homo-merochinen (IV.), wird man verwerten können.

I.:
$CH_2.COOH$
CH
H_2C — CH.CH:CH_2
H_2C — CH_2
NH

II.:
$CH_2.COOH$
CH
H_2C — CH.CH_2.CH_3
H_2C — CH_2
NH

III.:
COOH
CH
H_2C — CH.CH_2.CH_3
H_2C — CH_2
NH

IV.:
CH_2.CH_2.COOH
CH
H_2C — CH.CH:CH_2
H_2C — CH_2
NH

V.:
CH_2.NH_2
CH
H_2C — CH.CH_2.CH_3 .
H_2C — CH_2
NH

[1]) B. 44, 2088 [1911] und Vortrag auf der 85. Versammlung der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte, Wien 1913; siehe die Eigenberichte in Verhandlungen dieser Gesellschaft **1913**, II, 1, S. 293, in der Cöthener Chemiker-Zeitung **1913**, S. 1237 und in der Zeitschrift für angewandte Chemie **1913**, I. Teil, S. 543.

Um mir die ungestörte Bearbeitung dieses Gebietes zu sichern[1]), beschreibe ich zunächst[2]) den Abbau des Cincholoipons zu 4-Aminomethyl-3-äthyl-piperidin (V.) nach der Methode von Curtius.

Experimentelles.

Hydrazid des Cincholoipons (der Äthyl-3-piperidyl-4-essigsäure).

Die Bereitung dieses Hydrazids gelingt am besten, wenn man ähnlich wie bei der Darstellung des Benzhydrazids nach Curtius[3]) in siedendes Hydrazinhydrat den Cincholoipon-äthylester in kleinen Mengen einträgt, wobei man mit der Zugabe einer folgenden bis zur Auflösung der voraufgehenden wartet, und schließlich die Reaktionsflüssigkeit noch 2 Stunden im schwachen Sieden unter Rückfluß erhält. Das aus der erkalteten Lösung auskrystallisierte Hydrazid wird abgesaugt und die Mutterlauge erst zur Entfernung des bei der Reaktion entstandenen Alkohols im siedenden Wasserbade erhitzt und dann noch einige Stunden unter Rückfluß gekocht. So resultiert eine zweite Krystallisation. Das rohe Hydrazid wird mit wenig Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure von etwa noch anhaftendem Hydrazin befreit. Die Ausbeute betrug 85 % an analysenreiner Substanz.

0.1435 g Sbst.: 27.7 ccm N (17°, 760 mm).

$C_9H_{19}ON_3$. Ber. N 22.70. Gef. N 22.72.

Das Hydrazid, farblose Nadeln vom Schmp. 115°, ist sehr hygroskopisch, spielend löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, unlöslich in Äther und kommt aus stark konzentrierten alkoholischen Lösungen in farblosen Nädelchen.

---

[1]) Zu dieser Bemerkung zwingt mich die in dem eben ausgegebenen Heft der Berichte erschienene Arbeit von Adolf Kaufmann, Ernst Rothlin und Paul Brunnschweiler, B. 49, 2299 [1916]. Kaufmann stellt nämlich ebenfalls Versuche in Aussicht, »durch Kondensation des .... Merochinens resp. des Cincholoipons mit einem geeigneten Chininsäure-Derivat eine partielle Synthese, z. B. des Chinins .... zu verwirklichen.« Hr. Kaufmann hält es also noch immer für richtig, weitere Kollisionen mit mir und meinen Mitarbeitern herbeizuführen.

Ich werde in der demnächst folgenden Mitteilung: Partielle Synthesen bei Chinaalkaloiden, sein ganz ungewöhnliches Vorgehen näher beleuchten und verweise hier nur auf frühere Bemerkungen, B. 45, 2163 [1912] und 46, 1026, Fußnote 1 [1913].

[2]) Später werde ich über mit Frl. Dr. Uibrig begonnene Versuche zur Vereinigung von Homomerochinen-ester und Homocincholoipon-ester mit Chininsäure-ester unter Benutzung der Methode zum Aufbau von Chinoloyl-essigestern, Rabe und Pasternack, B. 46, 1032 [1913], berichten.

[3]) J. pr. [2] 52, 210 [1895].

Sein Mono- und sein Dichlorhydrat waren bisher nur im amorphen Zustande zu erhalten.

Verwandlung des Hydrazids aus Cincholoipon in 3-Äthyl-4-aminomethyl-piperidin.

Das Hydrazid des Cincholoipons läßt sich nach der Methode von Curtius über das Azid und weiter entweder über das Urethan oder über den Harnstoff hinweg leicht in das um 1 Kohlenstoffatom ärmere Amin verwandeln. Während das Endprodukt ohne Mühe in reiner Form isolierbar ist, gelang dies bei den Zwischenprodukten nicht. Denn das Azid ist sehr zersetzlich, und das Azid, das Urethan und der Harnstoff zeigen keine Neigung zur Krystallisation und lösen sich als Piperidin-Abkömmlinge sehr leicht in Wasser.

Im Folgenden beschreiben wir 2 Versuche, von denen der erste zur Darstellung vorzuziehen ist.

Versuch 1. Über das Urethan hinweg. 38.6 g Cincholoipon-hydrazid (1 Mol.), 50 ccm Alkohol und 420.5 ccm normaler alkoholischer Salzsäure (2 Mol.)[1]) wurden unter Kühlen mit Eis allmählich mit einer Auflösung von 14.7 g Natriumnitrit (etwas mehr als 1 Mol.) in 20 ccm Wasser versetzt. Schon beim Stehen der Reaktionsflüssigkeit trat Stickstoffentwicklung ein, die durch gelindes Erwärmen und später durch Kochen unter Rückfluß zu Ende geführt wurde. Nach Entfernung des ausgeschiedenen Natriumchlorids und Abtreiben des Alkohols resultierte ein zähflüssiges Öl, das auch beim längeren Stehen im Vakuum über Kali nicht krystallinisch erstarrte[2]). Die Auflösung des Öles in 150 ccm rauchender Salzsäure wurde auf 6 Bombenröhren verteilt und 8 Stunden auf 130—150° erhitzt. Beim Öffnen der Röhren entwich Kohlendioxyd und Äthylchlorid, Zeichen, daß ein Urethan vorgelegen hatte. Beim Eindampfen der Rohrinhalte hinterblieb ein Sirup, der die Chlorhydrate von wenig zurückgebildetem Cincholoipon und dem gesuchten Amin enthielt.

Aus dem Sirup krystallisierten über Nacht 6.8 g Cincholoipon-chlorhydrat[3]) vom Schmp. 198—201°. Nach seiner Abtrennung unter Nachwaschen mit wenig rauchender Salzsäure wurde das Filtrat bei Eiskühlung mit über-

---

[1]) Die Umsetzung mit Natriumnitrit erfolgt nur nach Festlegung des Piperidin-Stickstoffs in Form des Chlorhydrates, so daß 2 Mol. Salzsäure auf 1 Mol. Hydrazid erforderlich sind.

[2]) Eine Probe dieses rohen salzsauren Urethans wurde in wenig Wasser gelöst und mit gesättigter Pottaschelösung versetzt. Es schied sich das Urethan in unreiner Form als zähflüssiges Öl aus, das auch nach seiner Isolierung mittels Äthers nicht erstarrte.

[3]) Das Cincholoipon-Hydrochlorid schmilzt nach Skraup, M. 9, 805 [1888], bei 198—200°. Eine Analyse bestätigte die Reinheit des Präparates.

0.1861 g Sbst.: 0.1285 g AgCl.

$C_9H_{17}O_2N, HCl$. Ber. Cl 17.08. Gef. Cl 30.2.

schüssiger 50-prozentiger Kalilauge versetzt, das ausgeschiedene Öl in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung nach dem Trocknen über Ätzkali eingedampft und der Rückstand unter Minderdruck destilliert. Ausbeute 19.9 g eines zwischen 111—114° bei 13 mm Druck übergehenden Öles.

Versuch 2. Über den Harnstoff hinweg. Eine konzentrierte Lösung von 2.1 g Natriumnitrit wurde in eine eisgekühlte Auflösung von 5.6 g Hydrazid in 60 ccm *n*-Salzsäure eingetragen. Das dabei gebildete Azid des Cincholoipons[1]) blieb als salzsaures Salz in Lösung. Schon bei Zimmertemperatur begann eine Gasentwicklung (N_2 und CO_2), die durch Aufkochen beendet wurde. Beim Eindampfen der wäßrigen Lösung hinterblieb neben Natriumchlorid der aus dem Azid hervorgegangene Harnstoff des Äthyl-aminomethyl-piperidins[2]) in Form eines salzsauren Salzes. Es wurde durch Ausziehen mit absolutem Alkohol isoliert und durch Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure analog Versuch 1 auf Amin verarbeitet.

3-Äthyl-4-aminomethyl-piperidin.

Das durch Destillation gereinigte Amin, eine farblose, ähnlich wie Piperidin riechende Flüssigkeit, siedet bei 110° (F. g. i. D.) und 12 mm Druck. Es mischt sich mit Wasser, Alkohol und Äther. Als Abkömmling des Cincholoipons ist es optisch-aktiv:

$$[\alpha]_D^{19} = +26.01^\circ \ (c = 5.4984)$$

in absolutem Alkohol.

0.2070 g Sbst.: 0.5109 g CO_2, 0.2359 g H_2O. — 0.1021 g Sbst.: 17.2 ccm N (18°, 762 mm).

$C_8H_{18}N_2$. Ber. C 67.53, H 12.76, N 19.71.
Gef. » 67.31, » 12.75, » 19.8.

Das basische Monochlorhydrat und das neutral reagierende Dichlorhydrat sind zähflüssige, nicht krystallisierende Körper.

Das Dichloroplatinat ist in Wasser und Alkohol schwer löslich. Orangegefärbte Nadeln vom unscharfen Zersetzungspunkt 255°. Nach der Analyse der lufttrocknen Substanz krystallisiert das Salz mit 1 Mol. Wasser.

0.2265 g Sbst.: 0.0774 g Pt.

$C_8H_{18}N_2, H_2PtCl_6 + 1 H_2O$. Ber. Pt 34.22. Gef. Pt 34.17.

Das Dichloraurat krystallisiert ebenfalls mit 1 Mol. Wasser. Aus Wasser goldgelbe Blättchen vom Zersetzungspunkt um 205°.

0.1547 g Sbst.: 0.0727 g Au.

$C_8H_{18}N_2, 2 HAuCl_4 + 1 H_2O$. Ber. Au 46.94. Gef. Au 46.99.

---

[1]) Das Chlorhydrat des Cincholoinpon-azids ist in Wasser leicht löslich. Solche wäßrigen Lösungen entwickeln schon beim Stehen Stickstoff. Das freie Azid ist ebenfalls in Wasser leicht löslich und wird nur durch Zusatz von viel gesättigter Pottaschelösung ausgesalzen und zwar als ein nicht krystallisierendes, in Äther unlösliches Öl, das sich freiwillig unter Gasentwicklung zersetzt.

[2]) Die nähere Untersuchung des Harnstoffs steht noch aus.

293. Gustav Heller: Über neue Isomeriefälle.

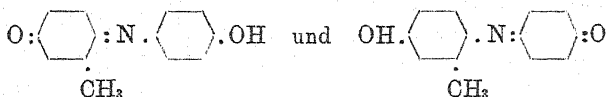
[Mitteilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 28. Oktober 1916.)

Die Tautomerie der Lactame ist eine typische und die Beweglichkeit des Wasserstoffatomes, welches die Erscheinung bedingt, so groß, daß zwei getrennte desmotrope Formen wohl niemals beständig sind. Es liegt also entweder das Lactam vor, wie beim Isatin, Hydro-carbostyril und Piperidon[1]), oder die Lactimform wie beim Carbostyril. Bei flüssigen Lactamen dürfte in der Regel ein Gleichgewicht beider Formen vorhanden sein[2]).

Man ist nun geneigt, bei Substanzen, welche die CO- und NH-Gruppe in *para*-Stellung zu einander haben und die zusammenfassend als *p*-Lactame bezeichnet werden mögen, die gleiche Beweglichkeit des Wasserstoffatomes anzunehmen, und findet dazu die Berechtigung in der Identität von Benzol-azo-α-naphthol und α-Naphthochinon-phenylhydrazon nach Zincke und Bindewald, den Tautomerieerscheinungen der Phthaleine, der Nitroso-naphthole, der Indamine, Indophenole und ähnlicher Fälle. Aber hier treten schon Ausnahmen auf. So konnte ich früher zeigen[3]), daß die beiden Symbole:

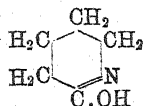
$$O:\langle\;\rangle:N.\langle\;\rangle.OH \quad \text{und} \quad OH.\langle\;\rangle.N:\langle\;\rangle:O$$

(am ersten Ring jeweils CH_3)

nicht tautomer sind, und daß das Indophenol aus *m*-Kresol und *p*-Amino-phenol verschieden ist von dem Farbstoff aus 6-Amino-3-oxy-1-methyl-benzol und Phenol. Das Gleiche war mit den Produkten aus *o*-Kresol und *p*-Amino-phenol einerseits, sowie 6-Amino-3-oxy-2-methyl-benzol und Phenol andererseits der Fall, und die Verschiedenheit geht auch auf die Derivate über.

Bezüglich der *p*-Lactame habe ich mit A. Sourlis[4]) zum ersten Male die Existenz zweier getrennter Formen nachgewiesen und ge-

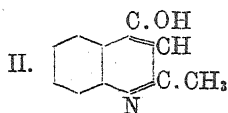
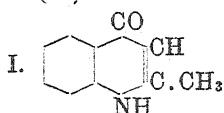
---

[1]) Das von R. Wolffenstein (B. **25**, 2785 [1892]) beschriebene Oxy-piperidin der nebenstehenden Formel bedarf noch einer näheren Untersuchung.

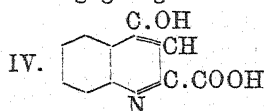
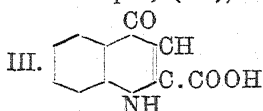
(Formel: Ring aus CH_2, CH_2, N, C.OH, H_2C, H_2C)

[2]) Über die eigenartige Ausnahme, welche Anthranil bildet, siehe B. **49**, 531 [1916].

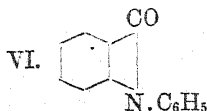
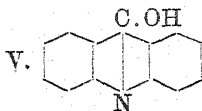
[3]) A. **392**, 22 [1912]. [4]) B. **41**, 2693 [1908].

zeigt, daß γ-Keto-hydrochinaldin (I.) verschieden ist von γ-Oxy-chinaldin (II.). Es handelt sich hier nicht etwa um zwei desmotrope

I. CO, CH, C.CH_3, NH   II. C.OH, CH, C.CH_3, N

Formen, sondern um zwei völlig getrennte Substanzen, die nicht durch umlagernde Reagenzien oder durch Erhitzen in einander übergeführt werden können. Hierbei zeigt sich, daß das bei 230° schmelzende γ-Oxy-chinaldin beständig ist, während die Ketoverbindung weit unterhalb schon tiefgehende Zersetzung erleidet; ferner können Gemische beider Substanzen bis zur beginnenden Veränderung der Ketoverbindung erhitzt und dann wieder getrennt werden. Nur bei der Einwirkung von Chlorphosphor ergibt sich die Verwandtschaft, da auch die *p*-Lactamform recht glatt in γ-Chlor-chinaldin übergeführt werden kann[1]).

Ebenso ist die aus γ-Keto-hydrochinaldin durch Oxydation erhältliche Carbonsäure (III.) verschieden von der γ-Oxy-chinolin-α-carbonsäure Camps[2]) (IV.), wie gleichzeitig gezeigt wurde.

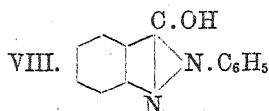
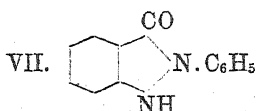
III. CO, CH, C.COOH, NH   IV. C.OH, CH, C.COOH, N

Ein ähnlicher Fall schien beim Acridon vorzuliegen, da Kliegl und Fehrle[3]) mitgeteilt haben, daß sie bei der Reduktion von *N*-Oxy-acridon eine Verbindung erhalten haben, die sie als Acridol (V.) ansehen. Dieselbe Substanz ist von M. Freund[4]) in geringer Menge als Nebenprodukt bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Benzol und *o*-Nitrobenzylchlorid gewonnen worden. Da die Verbindung in Alkali nicht löslich ist, kann sie nicht Acridol sein; sie ist vielmehr nach der verdienstlichen, unter Leitung von G. Goldschmiedt ausgeführten Untersuchung von K. Drechsler[5]) als *N*-Phenyl-anthranil (VI.) anzusehen.

V. C.OH, N   VI. CO, N.C_6H_5

[1]) Die beiden Methylverbindungen, γ-Methoxy-chinaldin und *N*-Methyl-chinaldon zeigen dagegen nähere Beziehungen. Siehe Beilstein, 3. Auflage, Band IV, S. 311 und Ergänzungsband. γ-Methoxy-chinaldin lagert sich bei 315° in Methyl-chinaldon um. Conrad und Limpach, B. **20**, 956 [1887].

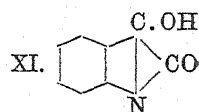
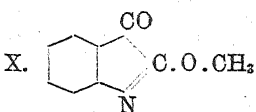
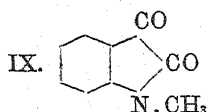
[2]) B. **34**, 2712 [1901]. [3]) B. **47**, 1629 [1914].

[4]) M. **17**, 395. [5]) M. **35**, 533.

Ein Fall von Desmotropie scheint dagegen zwischen 3-Keto-2-phenyl-1.3-dihydro-indazol (VII.) und dem 3-Oxy-2-phenyl-indazol Freundlers[1]) vorzuliegen. Gelegentlich meiner Unter-

VII. (CO; $N.C_6H_5$; NH) VIII. (C.OH; $N.C_6H_5$; N)

suchungen über Anthranil wurde auch das Verhalten der *o*-Hydrazobenzol-monocarbonsäure gegen Essigsäureanhydrid untersucht und dabei eine Substanz erhalten, welche 13° niedriger schmolz als Freundler angegeben hatte. Auch zeigte sich ein Unterschied gegen Alkali, von dem beide mit schwach gelber Farbe aufgenommen werden. Da die eine Lösung etwas stärker farbig ist, nämlich die der Freundlerschen Substanz, welche durch Einwirkung von Pyridin und Phosphoroxychlorid auf die Hydrazobenzol-carbonsäure entsteht, dürfte sie aus später erwähnten Gründen wohl die Ketoform sein. Diese ist die unbeständigere und geht sehr leicht, schon durch wiederholtes Umkrystallisieren, in die Oxyform über.

Ganz überraschend und von besonderem Werte war dann die Beobachtung, daß dem Isatin, dieser so gründlich und oft durchforschten Substanz noch eine neue Erscheinung abzugewinnen war. Bekanntlich sind hier Lactam- (IX.) und Lactimform (X.) in Gestalt

IX. (CO; CO; $N.CH_3$) X. (CO; $C.O.CH_3$; N) XI. (C.OH; CO; N)

der Methylverbindungen leicht festlegbar. Erstere Substanz ist aus dem Natriumsalz des Isatins mit Jodmethyl von mir[2]) erhalten worden, letztere aus dem Silbersalz schon von A. v. Baeyer und Oeconomides[3]). Dazu gesellt sich nun als dritter Typus die *p*-Lactimform. Sie besitzt selbständige Geltung, ist verschieden vom gewöhnlichen Isatin, krystallisiert, schmilzt einige Grade niedriger als dieses unter geringer Gasentwicklung, gibt mit Isatin eine beträchtliche Schmelzpunktsdepression, zeigt keine Ketonreaktionen mehr, die auch beim *p*-Lactam infolge des Einflusses der NH-Gruppe bezüglich der benachbarten *α*-Ketongruppe fehlen und nur bei der *β*-Ketongruppe vorhanden sind, gibt keine Indophenin-Reaktion und läßt sich durch Alkali in gewöhnliches Isatin überführen. Da letztere Umlagerung

---

[1]) Bl. [4] **1**, 234 [1907]; [4] **9**, 735 [1911]; Freundler und Laborderie, C. r. **143**, 911 [1906].

[2]) B. **40**, 1295 [1907]. [3]) B. **15**, 2093 [1882].

langsam und glatt bei Zimmertemperatur eintritt, so ist damit zugleich die Monomolekularität der Substanz erwiesen. Molekulargewichtsbestimmungen, die bei der schweren Löslichkeit der Verbindung nur mit kleinen Mengen ausführbar waren, deuten aber auf Assoziation zum dreifachen oder noch größeren Molekül hin und dürften wohl durch Neigung zum kolloidalen Zustande zu erklären sein.

Gewonnen wird die Substanz, welche Isatol genannt werden möge, durch Erhitzen von *N*-Isatinsilber, das durch Einwirkung von heiß gesättigter, wäßriger Silberacetatlösung auf alkoholisches Isatin entsteht, mit Benzoylchlorid in feuchtem Benzol. Während Isatinnatrium in Benzol mit Benzoylchlorid schon bei Zimmertemperatur alsbald *N*-Benzoyl-isatin gibt, bildet sich diese Substanz aus dem Silbersalz nicht in merklicher Menge, sondern es findet unter Mitwirkung von Wasser eine 1.4-Addition statt, die zum Isatol führt. (Siehe später.)

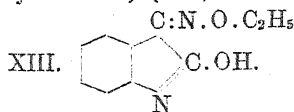
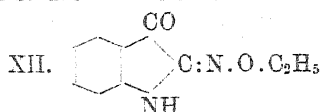
Die Neigung des Isatols, Derivate zu bilden, ist anscheinend sehr gering; doch konnte mittels Diazomethans der Isatol-methyläther, die dritte mögliche Alkylierungsform des Isatins, erhalten werden. Er ist gelb, zeigt aber keine Neigung zum Krystallisieren.

Das erwähnte *N*-Isatinsilber ist verschieden von der Verbindung, welche durch Umsetzung von Isatinnatrium mit Silbernitratlösung erhalten wird. Gemeinsam ist beiden Salzen das Verhalten gegen Jodmethyl, wobei in beiden Fällen *O*-Methyl-isatin entsteht. Aber es bestehen Unterschiede im Verhalten gegen Pyridin, Ammoniak und Natronlauge; ferner wird bei der Einwirkung von Benzoylchlorid und Benzol auf das *O*-Salz, wobei schon in der Kälte die Umsetzung beginnt, vorwiegend Isatin zurückgebildet neben wenig Isatol. Es läßt sich aus den gesamten Erscheinungen der Schluß ziehen, daß das früher beschriebene Silbersalz nicht einheitlich ist und außer der *O*-Verbindung etwas *N*-Salz enthält.

Mit der Isolierung des Isatols ist also die eigenartige und singuläre Tatsache verwirklicht, daß das Wasserstoffatom des Indolringes an drei verschiedenen Stellen in Funktion treten kann, und es ist von besonderem Interesse, das Verhalten desselben an den einzelnen Plätzen näher anzusehen. Im Isatol zeigt die Hydroxylgruppe die Eigenschaften eines schwachen Phenols; die Substanz löst sich in verdünnter Natronlauge, aber nicht in Soda und Ammoniak und wird aus der alkalischen Lösung mit Kohlendioxyd wieder abgeschieden. Ein Farbenumschlag findet bei der Salzbildung nicht statt.

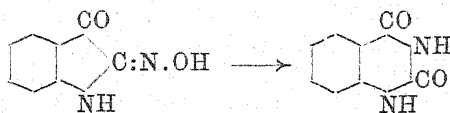
Für das Isatin selbst läßt sich schon mit Hilfe der v. Baeyerschen Untersuchungen festlegen, wie der Wasserstoff in der Imidoform, der sogenannten Pseudoisatinform, und im Hydroxyl am

α-Kohlenstoff, der Lactimform funktioniert. Den ersten Fall beleuchtet das Verhalten des α-Isato-äthyloxims[1]) (XII.).

XII. [Formel: Benzolring mit CO, C:N.O.C_2H_5, NH]   XIII. [Formel: Benzolring mit C:N.O.C_2H_5, C.OH., N]

Zunächst sei erwähnt, daß das Silbersalz dieser Substanz wie *N*-Isatinsilber mit Benzoylchlorid in Benzol unter Bildung von Chlorsilber in Reaktion tritt. Dabei wird eine braune Substanz erhalten, die nicht krystallisiert, aber offenbar dem Isatol analog konstituiert ist. Daraus folgt, daß die Salzbildung des α-Isato-äthyloxims der Imidogruppe zuzuschreiben ist. Nun löst sich die Verbindung in Alkali mit violettblauer Farbe und bildet mit Natriumäthylat eine sehr intensiv blaue Lösung. Somit ergibt sich, daß das violettschwarze Natriumsalz des Isatins, welches aus diesem mit Natriumäthylat entsteht, ein *N*-Salz ist, wie auch von mir früher schon angenommen worden war.

Für die Reproduzierung der Baeyerschen Angaben wurde das α-Isatoxim, welches nach der ersten Darstellung aus Äthyl-indoxylsäure nur sehr schwer zugänglich ist und auch nach Wieland und Gmelin[2]) nicht leicht zu beschaffen ist, auf einem einfacheren Wege hergestellt. Wie ich früher[3]) gezeigt habe, reagiert der *O*-Isatinmethyläther leicht mit Basen, wobei z. B. mit Phenylhydrazin das α-Isatin-phenylhydrazon entsteht, welches sich als identisch erwiesen hat mit dem Baeyerschen Benzolazo-indoxyl. Es ergab sich nun, daß in gleicher Weise Hydroxylamin sofort einwirkt unter Bildung des gesuchten α-Isatoxims.

Die blauen alkalischen Lösungen des α-Äthyl-isatoxims werden beim Stehen, schneller beim Erwärmen farblos, und es fand sich, daß auch das α-Isatoxim selbst derselben Umwandlung unterliegt; allerdings muß hier die alkalische Lösung einige Zeit im Wasserbade erhitzt werden, wobei Beckmannsche Umwandlung in den isomeren Benzoylen-harnstoff eintritt:

[Formel: Benzolring mit CO, C:N.OH, NH] ⟶ [Formel: Benzolring mit CO, NH, CO, NH]

Das β-Isatoxim erleidet die gleiche Reaktion nicht, sondern wird nach Borsche und Sander[4]) nur durch Phosphorpentachlorid unter Bildung von *o*-Cyanphenyl-isocyanat aufgespalten.

---

[1]) B. 15, 782 [1882]; 16, 2192 [1883]. [2]) B. 41, 3512 [1908].
[3]) B. 40, 1293, 1297 [1907]. [4]) B. 47, 2815 [1914].

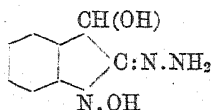
Für die Lactimform des Isatins schließlich ergibt sich die Funktion des Wasserstoffs aus dem Verhalten des gleichfalls von Baeyer erhaltenen gelben β-Isato-äthyloxims[1]), dessen Formel (XIII) von Baeyer eindeutig bestimmt ist. Die Verbindung hat nur Phenolcharakter, löst sich in Natronlauge gelb mit schwachem Rotstich, was vielleicht auf ein Gleichgewicht mit geringem Gehalt der Lösung an *N*-Salz hindeutet und ist unlöslich in Soda und Ammoniak; dagegen ist das Silbersalz ziegelrot. Dadurch wird es verständlich, daß das *O*-Silbersalz des intensiver farbigen Isatins bordeauxrot ist. Der Imidwasserstoff im Isatin ist also der am stärksten saure, da die Verbindung, der im freien Zustande die Imidform zukommt, sich in verdünntem Ammoniak und, wenn auch schwierig, in Soda löst[2]). Beweisend für die relativ starke Acidität des freien Isatins ist auch

---

[1]) Baeyer und Comstock, B. 16, 1707 [1883].

[2]) Nach zahlreichen Beobachtungen wird das Verhalten der Imidogruppe gegen Alkali bei cyclischen Verbindungen durch das ganze Ringsystem bestimmt. So zeigt das Indol selbst nach der Beobachtung von Weißgerber (B. 43, 3521 [1910]) schwach saure Eigenschaften, da es mit Natriumamid, Natrium und selbst mit Ätzkali unter Salzbildung reagiert, und diese Substanzen setzen sich mit Benzoylchlorid und Jodmethyl unter Bildung von *N*-Benzoyl-indol und *N*-Methyl-indol neben wenig α- und β-Methyl-indol um. Ebenso zeigen bekanntlich das monocyclische Pyrrol und das tricyclische Carbazol saure Eigenschaften. Bei den sechsgliedrigen, imidhaltigen Ringen scheinen dagegen saure Eigenschaften viel seltener vorzukommen, daher ist γ-Keto-hydrochinaldin in Alkali unlöslich. Ähnlich ist auch das Verhalten der cyclischen *N*-Oxygruppe, die je nach der Art des Ringsystems teils saure, teils basische und auch amphotere Eigenschaften zeigt (B. 47, 2889 [1914]).

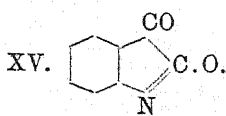
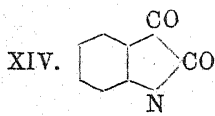
Bei dieser Gelegenheit möge darauf hingewiesen werden, daß das Reaktionsprodukt von *N*-Oxy-dioxindol mit Hydrazin die Zusammensetzung eines normalen Hydrazons besitzt; die dieser Auffassung entsprechende Formel

$$C_6H_4 \left< \begin{matrix} CH(OH) \\ \\ N.OH \end{matrix} \right> C:N.NH_2$$

wurde aber bei der Beschreibung nicht in Betracht gezogen (B. 42, 478 [1909]), weil die Substanz sich nicht in Alkali löst. Da inzwischen weitere Arbeiten (B. 47, 1618, 2889 [1914]) ergaben, daß nicht alle *N*-Oxyverbindungen alkalilöslich sind, da ferner im Acetoxy-isatin beide CO-Gruppen gegen Phenylhydrazin reaktionsfähig sind (B. 39, 2343, 2346 [1906]) im Gegensatz zum Isatin, so besteht kein Grund mehr, die obige Formel der Verbindung abzusprechen.

die schon angeführte Tatsache, daß seine alkoholische Lösung Silberacetat zu zerlegen vermag unter Bildung von *N*-Isatinsilber. Auffallend bleibt nur, daß dieses Salz weniger lebhaft gefärbt ist, nämlich graurot, als das *O*-Silbersalz. Da das *N*-Natriumsalz fast rein schwarz ist, so ist diese Farbaufhellung zum Silbersalz, wobei man eine Vertiefung erwartete, vielleicht als Färbung zweiter Ordnung im Sinne von Piccard zu erklären.

Die Reaktionen der Isatinsalze lassen noch einige allgemeinere Schlußfolgerungen zu. Bekanntlich werden aus Silbersalzen von Lactamen mit Alkylhaloiden vorzugsweise die *O*-Derivate erhalten, aus den Alkalisalzen dagegen die *N*-Verbindungen. Hier zeigt sich nun, daß das Silberion selbst in neutraler Lösung zur Bildung von *O*-Salzen geneigt ist.

Für die Umsetzung derartiger Salze nimmt man in der Regel Addition in *ortho*-Stellung neben Substitution an. Damit wird aber das Wesentliche der Reaktionen nicht erklärt. Unter Hinweis auf die von mir entwickelten Anschauungen über Molekular- und Reaktionsschwingung[1]) ergibt sich Folgendes: Durch den Einfluß des Metalls befindet sich wahrscheinlich Isatinsilber in einem anderen Schwingungszustande als Isatinnatrium und der nach Ablösung des Metallatoms durch Halogen verbleibende Rest (XIV.) kommt in einem anderen Zustande zur Reaktion, wenn Natrium entfernt ist, als wenn Silber ausgetreten ist. In ersterem Falle tritt Substitutionsreaktion ein, so bei der Methylierung und der Benzoylierung. Der Rest des Silbersalzes dagegen ist bestrebt, die herantretende Gruppe von sich abzuschieben. Die Methylgruppe tritt infolgedessen an den Sauerstoff, der zur Aufnahme derselben geneigt ist. Dagegen hat der Rest (XV.) nach Ablösung von Silber die Eigenschaft, das Bruchstück der

XIV. $C_6H_4\langle{}^{CO}_{N\cdot}\rangle CO$ XV. $C_6H_4\langle{}^{CO}_{N}\rangle C.O.$

Halogenverbindung an sich zu ziehen: *O*-Isatinsilber gibt mit Methyljodid *O*-Methylisatin. Die Aufnahme der Benzoylgruppe am Sauerstoff führt dagegen nicht zu einer begünstigten Verbindung. Infolgedessen tritt bei Einwirkung von Benzoylchlorid auf *O*-Isatinsilber eine sekundäre Reaktion ein; die Benzoylgruppe sättigt sich mit Hydroxyl

[1]) A. **332**, 286 [1904]; Z. Ang. **20**, 1693 [1907]; B. **39**, 2342 [1906]. B. **46**, 282 [1913].

zu Benzoesäure ab, und der Wasserstoff tritt an den Isatinrest; es bildet sich Isatin zurück. Für das *N*-Silbersalz ist die gleiche Reaktion, also Hinüberschieben des Benzoylrestes nach dem α-Sauerstoff und sekundäre Bildung von Isatin nur untergeordnet, bevorzugt dagegen die Addition an den β-Sauerstoff, worauf dann auch hier sekundär Wasserstoff unter Isatolbildung angelagert wird, da das Isatol keine Neigung zur Bildung einer Benzoylverbindung zeigt, wie Versuche ergeben haben.

Aus den vorliegenden Ausführungen lassen sich verschiedene Schlußfolgerungen für nahe verwandte Verhältnisse ziehen:

Ruhemann[1]) hat das 2.3-Diketo-4.5-diphenyl-pyrrolin (XVI.) dargestellt, welches dem Isatin nicht nur in der Formel ähnlich ist, sondern auch, wie dieses, tiefrote Nadeln bildet und ein blaues Alkalisalz gibt. Genannter Autor zieht nun folgende Schlußfolgerungen. Da sich aus den Arbeiten A. v. Baeyers ergibt, daß die Fähigkeit, violette oder blaue Alkalisalze zu bilden, nur dann erhalten bleibt, wenn der Sauerstoff der α-Ketongruppe durch einen zweiwertigen Rest ersetzt ist, nicht aber, wenn der Ersatz am β-Kohlenstoff vor sich gegangen ist, so bildet sich bei der Salzbildung eine *o*-chinoide Form (XVII.), von der sich die Salze ableiten.

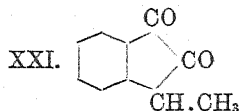
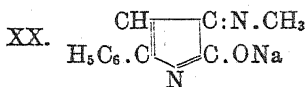
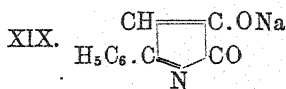
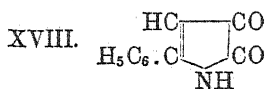
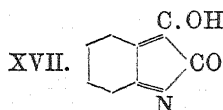
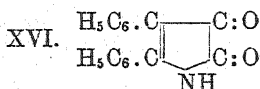
XVI. $H_5C_6.C$—$C:O$ / $H_5C_6.C$—$C:O$ / NH

XVII. C.OH / CO / N

XVIII. HC—CO / $H_5C_6.C$—CO / NH

XIX. CH=C.ONa / $H_5C_6.C$—CO / N

XX. CH—$C:N.CH_3$ / $H_5C_6.C$—C.ONa / N

XXI. CO / CO / $CH.CH_3$

Dieselbe Sachlage haben Mumm und Münchmeyer[2]) bei dem 5-Phenyl-2.3-diketo-pyrrolin (XVIII.) gefunden, welches ziegelrot ist, und dessen Natriumsalz blauviolette Farbe hat und infolgedessen im Sinne der Formel (XIX.) formuliert wird, während das Salz der Imidverbindung rot ist und die Konstitutionsformel (XX.) besitzen soll.

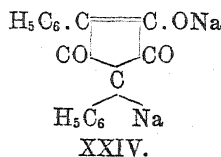
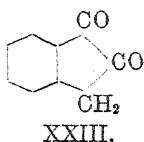
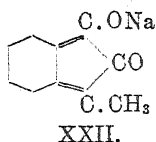
---

[1]) Soc. 95, 986 [1909].
[2]) B. 43, 3345 [1910]

Später hat dann v. Braun[1]) nochmals ähnliche Verhältnisse beim 3-Methyl-1.2-indandion (XXI.) getroffen, welches ein rotes Öl bildet und ebenfalls ein blauviolettes Salz gibt, dem die Formel (XXII.) zuerteilt wird, und welches beim Benzoylieren 3-Methyl-3-benzoyl-indandion liefert. Es ist v. Braun und Heider später gelungen, im Benzolkern substituierte Derivate zu gewinnen, welche krystallisieren und entsprechende Farbenumschläge mit Alkali zeigen. Im übrigen sind aber diese Substanzen nach Formel und Reaktionen nur Homologe des einfachsten, von W. H. Perkin jun., Roberts und Robinson dargestellten Indandions (XXIII.). v. Braun knüpft

C.ONa, CO, C.CH_3 — XXII.

CO, CO, CH_2 — XXIII.

H_5C_6.C═C.ONa, CO, CO, C, H_5C_6 Na — XXIV.

dieselben Erwägungen an seine Ergebnisse wie Ruhemann und erklärt die Benzoylierung durch 1.4-Addition, fügt auch hinzu, daß der Befund wichtig sei, weil er der von Heller für die blauvioletten Isatinsalze aufgestellten Formel die Hauptstütze entzieht, und daß die Umsetzungen des Isatinnatriums auch durch 1.4-Addition zu erklären seien.

Für das Diketo-diphenyl-pyrrolin von Ruhemann und das Phenyl-diketo-pyrrolin von Mumm und Münchmeyer läßt sich nun bei der großen Ähnlichkeit der Substanzen und ihrer Alkalisalze mit Isatin die richtige Formulierung für letztere ohne weiteres geben. Die *o*-chinoide Formel Ruhemanns für die Isatinsalze ist nur eine andere Schreibart der Isatolsalze, und da diese eine gesonderte Existenz besitzen, ist eben die ganze Schlußfolgerung hinfällig. Der relativ schwachen Färbung des Isatols und seiner Salze scheint die Formel mit zentraler Bindung, ähnlich wie bei den Acridinen, mehr zu entsprechen, als die *o*-chinoide Schreibart. Es muß demnach auch für die Pyrrolinderivate angenommen werden, daß ihre Salze Stickstoffsalze sind.

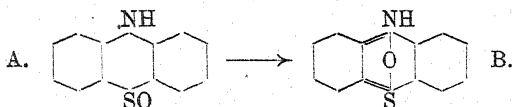
Wie erklärt sich nun der Umstand, daß die α-Substitutionsprodukte des Isatins violette bis blaue Salze liefern, die β-Abkömmlinge dagegen nicht? Die Erscheinung tritt eben nur dann ein, wenn die Imidgruppe Salze bildet, wie bei dem oben erwähnten α-Isato-äthyl-

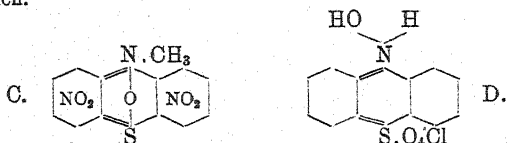
---

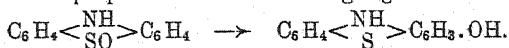
[1]) B. 46, 3042, 3250 [1913]; v. Braun und Heider, B. 49, 1268 [1916].

oxim und dem Benzaldehyd-indogenid, welches sich in dem alkoholischen Kali mit grünblauer Farbe löst. Übrigens sind die α-Derivate intensiver farbig, als die β-Verbindungen und dann naturgemäß auch bei der Salzbildung; dem blauen α-Indogenid (Indigo[1])) stellt sich das

[1]) Die neue Indigo-Formel von Claasz (B. 45, 1015 [1912]; B. 49, 2079 [1916]) ist nicht haltbar. Er führt den Betaintypus auf eine frühere Publikation zurück und sagt: »Für derartige Überlegungen sind die von Barnett und Smiles (Soc. 97, 186 [1910], C. 1910, I 1600) gemachten Beobachtungen recht bemerkenswert. Es gelang diesen Forschern, das farblose Sulfoxyd (A) in ein tiefblaurot gefärbtes Isomeres:

A. (NH, SO) ⟶ (NH, O, S) B.

umzulagern, für welches sie die Konstitution (B) nachgewiesen haben.« Ich habe an der angeführten Stelle eine derartige Feststellung nicht finden können; dort ist nur von einem rötlichbraunen, wasserhaltigen Dinitro-*N*-methyl-phenazoniumhydroxyd die Rede, für dessen wasserfreie Form das Symbol C angenommen wird, welches aber nicht bewiesen ist; auch verläuft die Reaktion nicht einheitlich.

C. ($N.CH_3$, NO_2, O, NO_2, S) D. (HO, H, N, $S.O_4Cl$)

Dagegen beobachteten Barnett und Smiles (Soc. 95, 1265 [1909]), daß Diphenylaminsulfoxyd von alkoholischer Salzsäure in Phenazthioniumchlorid verwandelt wird. Ferner teilen Hilditch und Smiles (Soc. 101, 2294 [1912]) mit, daß Diphenylaminsulfoxyd mit Essigsäure unter Wanderung des Sauerstoffs zu einer purpurähnlichen Masse umgelagert wird:

$$C_6H_4<^{NH}_{SO}>C_6H_4 \longrightarrow C_6H_4<^{NH}_{S}>C_6H_3.OH.$$

Mit Überchlorsäure erhielten Pummerer und Gaßner (B. 46, 2313 [1913]) aus demselben Sulfoxyd ein braunrotes Perchlorat, dem sie die Formel D zuerteilen.

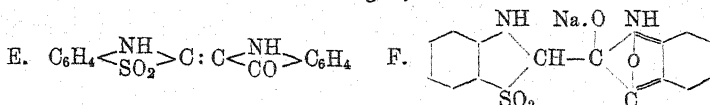
Wie man sieht, sind also noch andere Deutungsmöglichkeiten vorhanden. Es liegt somit kein Analogon für die cyclische Betainform vor, und nach den bisherigen Beobachtungen kommt neben der *p*-Lactam- nur die Lactimform in Betracht. Auch ist die mit dem Anthranil im Gleichgewicht befindliche Anthroxanform in der *p*-Reihe bisher nicht beobachtet worden; sie wäre auch anders zu formulieren, als die Betainformel.

Die ferner angeführte Tatsache, daß die Thionylgruppe SO keine chromophoren Eigenschaften zeigt (B. 45, 1016 [1912]), ist nicht beweisend. Die angeführten Beispiele beziehen sich entweder auf offene Ketten oder sechsglie-

rote β-Indogenid (Indirubin) an die Seite; dem dunkelroten α-Isatin-phenyl-hydrazon[2]) das gelbe β-Derivat, dem gelbbraunen α-Isatin-anilid das goldgelbe β-Derivat. In anderen Fällen verschwinden die Unterschiede, wie bei den Oximen, die beide gelb sind und sich ebenso in Alkali lösen, weil nur die Oximgruppen zur Salzbildung herangezogen werden. Daß auch hier die Imidogruppe Salze geben kann, ergibt sich aus der Beobachtung, daß α-Isatoxim mit Natrium-

drige Ringe. Ebenso wie die NH-Gruppe ganz verschiedene Eigenschaften zeigt, je nachdem sie in einem fünfgliedrigen oder sechsgliedrigen Ringe steht (vergl. Anmerkung 2 S. 2762), so braucht es nicht als befremdlich zu erscheinen, daß die SO-Gruppe in dem Ringsystem des Indigos, welches durch weitgehende Änderung den Typus nicht verliert, keine Farbschwächung hervorruft.

Daß Farbstoffe (B. 49, 2079 [1916]) ihre Farbe und ihren Charakter lediglich chinoiden Bindungen verdanken, ist keineswegs richtig und namentlich für Azofarbstoffe nicht zutreffend. Man kann hier wohl annehmen, daß der Farbumschlag bei der Salzbildung auf chinoide Umlagerung zurückzuführen ist, wobei aber auch die nicht chinoide Form ein Farbstoff ist. Auch gelingt es, den Effekt auf der ausgefärbten Faser hervorzurufen, die beide Nüancen festhält.

Hr. Claasz glaubt ferner einen experimentellen, absoluten Beweis für die Betainformel des Indigos erbracht zu haben. Er soll darin bestehen, daß das Indigoid E mit Alkali das Salz F gibt, welches ein blauer Farbstoff ist.

E. $C_6H_4<{}^{NH}_{SO_2}>C:C<{}^{NH}_{CO}>C_6H_4$ F. (Strukturformel: NH, Na.O, NH; CH—C; O; SO_2; C)

»Es enthält weder die konjugierte Atomgruppe CO.C:C.CO noch das Chromogen C:C. Aber auch jede Tautomerie, die eine chinoide Bindung in anderem Sinne erklären könnte, ist ausgeschlossen. Demnach hätte die Verbindung farblos sein müssen. Zur Erklärung des Farbstoffcharakters bleibt nur die Annahme einer Brückenbindung in dem vorher entwickelten Sinne übrig, wodurch der Beweis für die Theorie erbracht ist.« In Wirklichkeit liegt die Sache so, daß durch den Eintritt der SO_2-Gruppe ein acidificierender Einfluß auf die andere Hälfte des Moleküls ausgeübt wird, wodurch diese Isatincharakter erhält, im Gegensatz zu anderen Indigo-ähnlichen Substanzen in Alkali löslich wird und ein blaues *N*-Salz bildet. Damit geht parallel die ebenfalls sonst nicht beobachtete Spaltung des Moleküls beim Erwärmen mit Soda unter Bildung von Isatinsäure.

Gegenüber meinen früheren Anschauungen über die Farbstoffnatur des Indigos (vergl. Z. f. Farben- u. Textilchemie II, Heft 16 u. 17) ist also jetzt festgestellt, daß das Wesentliche bei Indigo-ähnlichen Substanzen nur die Stilben-Doppelbindung ist, die durch gewisse heterocyclische Ringe Farbcharakter annimmt. Vergl. auch Herzog und Jolles, B. 48, 1574 [1915].

[2]) B. 40, 1298 [1907].

äthylat eine violettrote Lösung gibt, die mit Wasser wieder in Gelb übergeht, β-Isatoxim gibt dagegen den Farbenumschlag nicht.

Auch für die von v. Braun aufgefundenen Fälle darf dieselbe Erklärung angenommen werden und dem Wasserstoff am Kohlenstoff die saure Funktion zugeschrieben werden. Unter Hinweis auf die Anmerkung 2, S. 2762 muß nach vielen neueren Beobachtungen angenommen werden, daß die Ähnlichkeiten in den Ringsystemen und Typen, ihren Reaktionen und Farbenerscheinungen, selbst dann vorhanden sind, wenn ein Atom durch ein anderes bei sonst gleichen Verhältnissen ersetzt ist. So sei nur hingewiesen auf die Verwandtschaft von Triphenylmethyl und Diphenylstickstoff, von Oxonium-, Thiazonium- und Phenylphenazonium-Verbindungen. Aus diesem Grunde bin ich der Ansicht, daß in dem fünfgliedrigem Ringsystem die beiden orthoständigen Ketongruppen dem benachbarten Wasserstoff die sauren Eigenschaften verleihen, auch wenn derselbe an Kohlenstoff gebunden ist. Das goldgelbe 1.2-Indandion, dessen Färbung durch Eintritt einer Methylgruppe bis zu Rot vertieft wird, löst sich, was Hr. v. Braun nicht zitiert, in Soda oder Alkali ohne Überschuß mit grünblauer bis blauer Farbe unter Bildung eines Kohlenstoffsalzes, mit mehr Alkali dagegen farblos, offenbar unter Entstehung eines den Isatinlactimsalzen entsprechenden Salzes.

Die Annahme von Kohlenstoffsalzen ist namentlich infolge der Anschauungen von Michael, sowie Nef u. a. über die Salzbildung des Nitro-äthans in Mißkredit geraten; daß aber auch spätere Forscher in einzelnen Fällen solche noch angenommen haben, ergibt sich z. B. aus der von Claisen und Ewan[1]) aufgestellten Formel für das violette Salz des Oxalyl-dibenzyl-ketons (XXIV.), und nach den Untersuchungen von Schlenk über Triphenyl-methylnatrium[2]), sowie den Additionsprodukten von Natrium an doppelte Kohlenstoffbindungen[3]), wobei immer gefärbte Produkte entstehen, kann die Existenz von Kohlenstoffsalzen nicht mehr in Zweifel gezogen werden.

Man wird also in Zukunft als Grund des Auftretens von Farbigkeit oder starker Farbvertiefung bei der Salzbildung nicht nur konstitutive Veränderungen und Komplexsalzbildung, sondern auch Entstehung von Stickstoff- oder Kohlenstoff-Metallverbindungen in Erwägung zu ziehen haben.

An der Darstellung des Oxy-phenyl-indazols war Hr. Dr. Hermann Heine mitbeteiligt.

---

[1]) A. 284, 292 [1895]. [2]) Schlenk und Marcus, B. 47, 1664 [1914].
[3]) B. 47, 473, [1914].

Experimenteller Teil.

3-Oxy-2-phenyl-indazol (VIII.).

Die zur Darstellung erforderliche *o*-Azobenzol-carbonsäure wurde nach Freundler[1]) erhalten[2]), mit der Abänderung, daß die Agenzien im Wasserbade auf 40° unter häufigem Umschütteln erwärmt werden; nach 1—2 Tagen erfolgt dann Lösung. Bei der Aufarbeitung genügt es, die ätherische Lösung mit Barytwasser auszuziehen und die daraus gefällte Säure aus 2—3 Tln. Methylalkohol unter Zusatz von ca. 10% Wasser umzukrystallisieren. Ausbeute 40.4 g aus 50 g roher *o*-Nitrosobenzoesäure.

Die Reduktion zur Hydrazobenzol-*o*-carbonsäure erfolgte nach Paal[3]). Die Säure fällt manchmal zinkhaltig aus und muß dann mit Soda und etwas Zinkstaub und Einfiltrieren in Essigsäure umgelöst werden. Ganz rein in farblosen Nadeln erhält man sie durch Lösen in ziemlich viel Äther und Zugabe von Ligroin. Sie schmilzt nach voraufgehender Gelbfärbung gegen 175—176° unter Gasentwicklung.

2 g Hydrazobenzol-*o*-carbonsäure wurden mit 10 g Essigsäureanhydrid bis zur Lösung erhitzt und nach ½ Stunde abkühlen gelassen. 3-Oxy-2-phenylindazol krystallisiert in der Kälte aus und wird mit Essigsäureanhydrid und Äther gewaschen. 0.7—1 g. Die Verbindung ist leicht löslich in heißem Toluol, Alkohol, Aceton, Essigester, Eisessig, ziemlich leicht in Chloroform, schwer in Äther und krystallisiert aus Benzol in eisschollenförmigen Gebilden, aus Aceton und Ligroin oder Essigester und Ligroin in farblosen Nadeln und Stäbchen. Sie wird ganz schwach gelb von verdünnter Natronlauge aufgenommen, beim Erwärmen auch von verdünnter Sodalösung; starke Natronlauge scheidet ein Salz in Nadeln ab. 23-prozentige Salzsäure löst beim Erwärmen schwer mit gelber Farbe, und beim Erkalten krystallisiert das salzsaure Salz in langen, farblosen Nadeln, welche mit Wasser dissoziieren. Gegen 190° beginnt die Verbindung sich zu schwärzen, sintert oberhalb 200° zusammen und ist gegen 204° geschmolzen. Sie wird von Bisulfit nicht gelöst, reagiert in alkoholischer Lösung nicht mit Phenylhydrazin und reduziert ammoniakalische Silberlösung in der Wärme, Fehlingsche Lösung da-

[1]) Bl. [4] 9, 660 [1911].

[2]) Bezüglich Gewinnung der *o*-Nitroso-benzoesäure siehe B. 39, 2338 [1906]; bei Darstellung größerer Mengen ist das Nitril zum alkoholischen Ammoniak unter Kühlung zuzugeben.

[3]) B. 24, 3061 [1891].

gegen auch beim Kochen nicht, verhält sich also ähnlich wie das E. Fischersche *o*-Hydrazino-benzoesäure-anhydrid[1]).

0.1952 g Sbst.: 0.5332 g CO_2, 0.0827 g H_2O. — 0.1378 g Sbst.: 16.05 ccm N (17°, 746 mm).

$C_{13}H_{10}ON_2$. Ber. C 74.29, H 4.76, N 13.33.
Gef. » 74.50, » 4.74, » 13.20.

Das nach der Angabe von Freundler dargestellte Präparat ist sehr labiler Natur. Es wurde nur zuweilen in kleiner Menge erhalten und schmolz dann gegen 214° (Freundler 217—218°), wobei die Art des Erhitzens von Einfluß ist, nachdem die Substanz sich kurz vorher gebräunt hatte. Die alkalische Lösung war deutlich gelber; nach 1—2 Stunden schien zunächst ein Gleichgewichtszustand mit einem mittleren Gelb einzutreten; bei längerem Stehen färbten sich die Lösungen röter und wurden schließlich trübe. Die Freundlersche Verbindung konnte auch aus der, wie oben dargestellten beständigen Form, durch Eintragen in Phosphoroxychlorid erhalten werden; es erfolgt Lösung und dann Erstarren zu einem salzartigen Produkt, welches nach vorsichtigem und schnellem Lösen in Alkali und sofortigem Ansäuern die Substanz vom höheren Schmelzpunkt ergab. Da weitere chemische Unterschiede nicht gefunden wurden und die höher schmelzende Verbindung beim wiederholten Umkrystallisieren regelmäßig in die niedriger sich verflüssigende überging, so hat man es wohl nur mit zwei desmotropen Formen zu tun, von denen die eine beständiger ist als die andere.

3-Benzoyloxy-2-phenyl-indazol.

Die Substanz vom Schmp. 204° liefert in alkalischer Lösung mit überschüssigem Benzoylchlorid das Derivat, welches nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol lange, spießige Nadeln vom Schmp. 180.5° bildet, sehr leicht löslich in Benzol, Aceton und Eisessig ist, etwas schwerer in Äther und Ligroin; aus letzterem scheiden sich büschelförmig vereinigte Nadeln ab.

0.1284 g Sbst.: 9.9 ccm N (17°, 747 mm).

$C_{20}H_{14}O_2N_2$. Ber. N 8.91. Gef. N 8.79.

N-Isatin-silber.

Isatin wird in der zwanzigfachen Menge heißen Alkohols gelöst und eine gleichfalls warme filtrierte Lösung von einem Äquivalent Silberacetat unter gutem Umschütteln zugegeben. Das Salz fällt sofort aus; nach einigem Stehen wird noch warm filtriert, mit warmem

[1]) B. 13, 682 [1880].

und kaltem Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Verbindung ist schmutzig graurot und wird von verdünnter Natronlauge beim Stehen nur sehr langsam, auch beim Erwärmen nur träge umgesetzt; Säuren scheiden dann, ebenso wie verdünnte Salpetersäure aus dem Silbersalz selbst, Isatin ab. Konzentriertes Ammoniak ist ohne Einwirkung. In Pyridin löst sich die Verbindung spielend mit intensiver, etwas blaustichig roter Farbe.

0.2577 g Sbst.: 0.3552 g CO_2, 0.0376 g H_2O, 0.1089 g Ag. — 0.1766 g Sbst.: 8.3 ccm N (18.5°, 750 mm).

$C_8H_4O_2NAg$. Ber. C 37.81, H 1.58, Ag 42.49, N 5.51.
Gef. » 37.59, » 1.62, » 42.26, » 5.33.

Die Umsetzung mit Jodmethyl in Benzol erfolgt unter gleichen Bedingungen, wie früher[1]) angegeben, beim *N*-Salz langsamer, rascher bei einstündigem Erhitzen im Rohr auf 100° und liefert ebenfalls *O*-Isatinmethyläther.

Das aus festem Isatinnatrium mit Silbernitrat dargestellte, früher als *O*-Isatin-silber beschriebene Salz ist viel tiefer farbig, aber anscheinend nicht einheitlich. Frisch dargestellt wird es von verdünnter Natronlauge rasch umgesetzt und von konzentriertem Ammoniak nur zum Teil gelöst, enthält also wohl *N*-Salz. Die Farbe der Pyridinlösung ist nur schwach gelblich-rot. Mit Benzoylchlorid und Benzol in der Hitze umgesetzt, liefert es vorwiegend Isatin neben wenig Isatol.

Isatol.

Je 8.4 g gut zerriebenes *N*-Isatinsilber werden mit der zehnfachen Menge nicht getrocknetem Benzol und 5.4 g Benzoylchlorid eine Stunde auf dem Wasserbade rückfließend zum schwachen Sieden erhitzt. Die Umsetzung ist dann meist vollendet, Chlorsilber abgeschieden und das Benzol stark gelb gefärbt. Man kühlt 1/2—1 Minute durch Stehenlassen in Wasser und saugt noch warm mit entsprechender Filtriervorrichtung direkt in einen Erlenmeyer hinein, worauf sich das Reaktionsprodukt im Laufe von mehreren Tagen bei zeitweiligem Durchrühren halb krystallinisch abscheidet. Die Ausbeute betrug im Durchschnitt 3.3 g. Man nimmt zweckmäßig 3—4 solcher Ansätze zusammen und kocht mit 150 g Benzol (für den einfachen Ansatz) in mehreren Anteilen aus, bis die Filtrate beim Stehen keine Abscheidung mehr geben. Dabei geht hauptsächlich Isatin und anderes in Lösung, während das einmal abgeschiedene Isatol nicht mehr merklich von Benzol aufgenommen wird. Der Rückstand wird dann ein- bis zweimal mit der fünffachen Menge Alkohol erwärmt, bis das Präparat in

---

[1]) B. 40, 1296 [1907].

der Hitze vollständig krystallinisch geworden ist, und warm filtriert. Nun wird mit der vier- bis fünffachen Menge Methylal erhitzt, abfiltriert und das jetzt ziemlich reine Produkt in ca. 150 Tln. Methylal durch längeres Kochen unter Rückfluß gelöst. Das gelbe Filtrat sondert innerhalb 1—2 Tagen nahezu reines Isatol ab, welches für alle Reaktionen verwendbar ist. Die Methylal-Mutterlauge wird auf $^1/_3$—$^1/_4$ konzentriert und scheidet dann allmählich reines Isatol in gut ausgebildeten roten Prismen ab, die nur wenig gelber sind als Isatinkrystalle. Zuweilen enthält die Substanz Spuren Silber. Man kann sie davon befreien, indem man in heißem Eisessig löst und nach dem Abkühlen mit Wasser zur Abscheidung bringt, dem man eine Spur Salpetersäure zugesetzt hat. Die wieder getrocknete Verbindung wird dann nochmals aus Methylal krystallisiert.

Für die Analyse mußte die Substanz, welche beim Trocknen ca. 13%, größtenteils schon im Exsiccator verliert, $^1/_2$ Stunde auf 125° erhitzt werden, scheint aber dann noch eine Spur Feuchtigkeit zu enthalten.

0.1612 g Sbst.: 0.3901 g CO_2, 0.0569 g H_2O. — 0.1566 g Sbst.: 0.3758 g CO_2, 0.0564 g H_2O. — 0.1242 g Sbst.: 9.75 ccm N (16°, 754 mm). — 0.0735 g Sbst.: 5.9 ccm N (16°, 749 mm).

$C_8H_5O_2N$. Ber. C 65.30, H 3.40, N 9.52.
Gef. » 65.99, 65.44, » 3.92, 4.00, » 9.09, 9.22.

Die Verbindung ist in Wasser sehr schwer und auch in organischen Lösungsmitteln durchgängig schwer oder kaum löslich, außer in Methylal auch in heißem Eisessig mäßig leicht mit roter Farbe und in Essigester gelb löslich, sowie leidlich gut in Chloroform. Die Eisessiglösung scheidet nach einstündigem Kochen auf Zusatz von Wasser die Substanz unverändert ab. In Mineralsäure ist sie unlöslich, ebenso in Soda, während Isatin davon in geringer Menge gelöst wird. Auch Ammoniak löst nur schwer, verdünnte Natronlauge dagegen leicht mit orangeroter Farbe, Kohlendioxyd scheidet daraus wieder Substanz aus; nur schwach alkalische Lösungen sind noch nach mehreren Tagen gefärbt, und erst auf Zusatz von mehr Alkali erfolgt allmählich Entfärbung, schneller in $^1/_2$—1 Minute beim Erhitzen. Nach dem Ansäuern krystallisiert genau wie aus Isatinsäurelösungen reines Isatin in nahezu theoretischer Menge aus. Natriumäthylat löst die alkoholische Suspension des Isatols ebenfalls orange, und es scheidet sich kein Salz ab. Die alkalische Lösung gibt mit ammoniakalischer Kupferlösung Braunfärbung, beim Erhitzen eine braune Abscheidung. Die Methylallösung zeigt mit Eisenchlorid keine Färbung; auch die Indophenin-Reaktion tritt nicht ein. Die Substanz schmilzt bei 194.5° unter ganz schwacher Gasentwicklung. Eine Umwandlung in Isatin

erfolgt dabei nicht; auch gibt die Mischprobe eine Depression von ca. 15°.

Beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid geht die Verbindung unverändert gelb in Lösung und kann daraus nahezu rein wieder isoliert werden; auf Zugabe von Natriumacetat zum Anhydrid wechselt die Farbe über Braun nach Violett hin. Mit Wasser bildet sich dann ein schwärzliches, krystallinisches Produkt, welches nicht einheitlich ist. Von Benzoylchlorid in Pyridin oder in Alkali wird die Substanz nicht angegriffen. Essigsaures Phenylhydrazin wirkt bei Gegenwart von Alkohol nicht ein, und auch von Bisulfit wird die Verbindung im Gegensatz zum Isatin nicht gelöst. Jodmethyl ist bei 100° ohne Einwirkung, ebenso Natriumnitrit bei Zimmertemperatur auf die Eisessiglösung. Das mit unzureichender Menge Alkali hergestellte Salz gibt mit Silbernitrat einen rotbraunen, in Ammoniak braun löslichen Niederschlag, welcher nach dem Trocknen sich in Benzol mit Jodmethyl allmählich umsetzt, aber nichts Krystallinisches gab. Durch Erhitzen mit Benzol und Benzoylchlorid wird das Silbersalz nicht in erwarteter Weise umgesetzt. Die Lösung des Isatols in Eisessig wird von Zinkstaub in der Kälte alsbald entfärbt; an der Luft tritt wieder Rötung ein, dabei entstehen aber nur amorphe Produkte. Die alkalische Reduktion geht schwerer vonstatten und gab auch kein befriedigendes Resultat.

Isatol-methyläther.

Fein gepulvertes Isatol wird mit ätherischer Diazomethanlösung versetzt, bis keine Stickstoffentwicklung mehr stattfindet. Die Substanz geht zum Teil in Lösung, und dann erfolgt allmählich wieder Ausscheidung. Die filtrierte Verbindung wird durch Verrühren mit verdünnter Natronlauge von unangegriffenem Material befreit. Sie ist hellgelb, sehr leicht löslich in Eisessig, Benzol, Essigester, leicht in Methylalkohol, schwer in Äther und Ligroin und zeigt keine Neigung zum Krystallisieren.

α-Isatoxim.

Die Benzollösung von *O*-Methyl-isatin[1]) wurde mit dem halben bis ganzen Volumen Benzol verdünnt und mit einer entsprechenden wäßrigen Hydroxylaminsalz-Lösung, die mit Soda neutralisiert war, gut durchgeschüttelt. Das Oxim schied sich alsbald krystallisiert ab und wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Die Verbindung ist sehr leicht löslich in Aceton und Eisessig, leicht in Äther, heißem

---

[1]) B. **40**, 1296 [1907].

Wasser, schwer in Benzol, Chloroform, sehr schwer in Ligroin und gibt eine indigblaue Indophenin-Reaktion. Die Lösung in Natronlauge ist gelb, in Natriumäthylat violettrot. Nach $^{1}/_{2}$—1-stündigem Erhitzen mit verdünnter Natronlauge im Wasserbade war die Lösung verblaßt und die Substanz in Benzoylenharnstoff umgelagert. Er wurde durch Ansäuern isoliert und zeigte den Schmelzpunkt und die Eigenschaften dieser Substanz.

α-Isato-äthyloxim.

Die nach Baeyer dargestellte und mit Sodalösung behandelte Substanz wird durch Umkrystallisieren aus viel heißem Wasser in langen, citronengelben Nadeln vom Schmp. 139—140° erhalten. Sie ist leicht löslich in Aceton, Benzol, Äther, ziemlich schwer in Ligroin. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist rötlichgelb und gibt eine blaue Indopheninreaktion. Von verdünnter kalter Natronlauge wird sie schwer, besser beim Erwärmen, sehr leicht von alkoholischer Lauge mit violettblauer Farbe aufgenommen, sehr intensiv blau von Natriumäthylat, entsprechend den Angaben Baeyers. Die wäßrigen Salzlösungen werden beim Stehen allmählich farblos, rasch beim Erwärmen unter Bildung von Benzoylenharnstoff. Die alkoholische Lösung gibt mit ammoniakalischer Silberlösung ein schwer lösliches blaues Silbersalz, welches sich in Pyridin rot mit blauer Fluorescenz löst. Ammoniak nimmt es mit gelber Farbe auf, worauf Isato-äthyloxim auskrystallisiert. Das Silbersalz gab beim Erhitzen mit Benzol und Benzoylchlorid unter Bildung von Chlorsilber eine braune Lösung, die aber nicht krystallisierte.

β-Isato-äthyloxim.

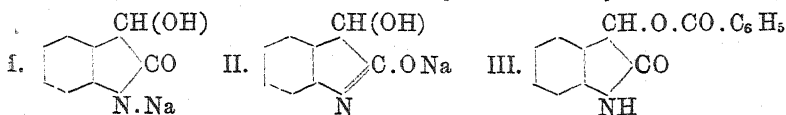
Die Verbindung wurde nach der Vorschrift von Baeyer dargestellt. Die aus verdünntem Alkohol krystallisierte Substanz schmolz bei 142°; sie löst sich in verdünnter Natronlauge gelb mit schwachem Rotstich, ebenso in Natriumäthylat und gibt ein ziegelrotes Silbersalz. Sie zeigt schwach basische Eigenschaften, löst sich in konzentrierter Schwefelsäure rot, in Ammoniak und Soda nicht.

294. Gustav Heller: Notizen über Oxindol.

[Mitteilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 28. Oktober 1916.)

Dioxindol zeigt nach A. Baeyer bei der Salzbildung ebenfalls Violettfärbung, die hier aber nur vorübergehend ist und der Farblosigkeit Platz macht. Nach meiner Beobachtung[1]) ist die Erscheinung mit Baryt besonders gut zu sehen. Man hat also jedenfalls auch hier zunächst das *N*-Salz (I.) vor sich, welches dann in das *O*-Salz (II.) übergeht. Letzteres ist von Baeyer und Knop[2]) isoliert wor-

I. $C_6H_4\langle{}^{CH(OH)}_{N.Na}\rangle CO$ II. $C_6H_4\langle{}^{CH(OH)}_{N}\rangle C.ONa$ III. $C_6H_4\langle{}^{CH.O.CO.C_6H_5}_{NH}\rangle CO$

den und bildet silberglänzende Blättchen. Für eine chinoide Schreibweise ist bei dem gefärbten Salz gar keine Möglichkeit vorhanden. Die gleiche Violettfärbung mit Barytwasser zeigt auch das Monobenzoyl-dioxindol[3]) (III.), welches einerseits durch Benzoylieren von Dioxindol entsteht und im Hinblick auf die schwierige Acylierbarkeit der Substanzen, welche die Ketongruppe in einem Ringsystem benachbart zur Imidogruppe enthalten[4]), die zugewiesene Formel haben muß, andererseits auch aus *o*-Nitrobenzoyl-mandelsäurenitril herstellbar ist[5]). Es wurde geprüft, wie sich Oxindol bei der Salzbildung verhalte; diese erfolgte zwar auch mit Natriumäthylat, doch zeigte das erhaltene Präparat so wenig glatte Reaktionen, daß sich nichts Bestimmtes daraus ersehen läßt.

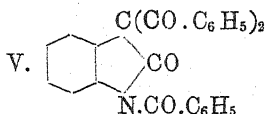
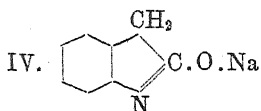
Da die *o*-Nitrophenyl-essigsäure jetzt in guter Reinheit käuflich ist, wurde zur Darstellung des Oxindols auf die Angabe von Baeyer[6]) zurückgegriffen, welcher das Gemisch der isomeren Nitrophenyl-essigsäuren mit Zinn und Salzsäure reduzierte. Bequemer ist es, Ferrosulfat und Ammoniak zu nehmen, welche sehr schnell einwirken. Die filtrierte Lösung liefert nach dem Ansäuern und Eindampfen das Oxindol.

Als gelegentlich mit Eisenvitriol und Natronlauge reduziert wurde, ergab sich, daß die Reduktion auffallenderweise nicht so weit verläuft, sondern in der Hauptsache *o*-Azoxy-phenylessigsäure liefert, welche schon von Reissert[7]) erhalten worden war, neben wenig Oxindol.

---

[1]) B. **37**, 947 [1904]. [2]) A. **140**, 14 [1866]. [3]) B. **37**, 947 [1904].
[4]) B. **36**, 2762 [1903]; **40**, 4801 [1907]. [5]) B. **39**, 2334 [1906].
[6]) B. **11**, 582 [1878]. [7]) B. **41**, 3924 [1908].

Bei der Darstellung des Oxindol-natriums[1]) wurde keine Violettfärbung wahrgenommen; es schied sich vielmehr sofort das farblose Salz aus; auffallenderweise enthält dasselbe, wie die Analysen verschiedener Präparate ergaben, 1 Mol. Wasser. Es besitzt wahrscheinlich die Formel IV. Das Salz ließ sich nicht in glatter Weise

IV. $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{N}>C.O.Na$ V. $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C(CO.C_6H_5)_2}{N.CO.C_6H_5}>CO$

in Reaktion bringen. Beim Erhitzen mit Jodmethyl im Rohr auf 100° bildete sich ein öliges Produkt, welches beim Auskochen mit Wasser nur Spuren einer Krystallisation liefert. Auch das durch Eintragen des Natriumsalzes in Silbernitratlösung erhaltene Silbersalz gab nach dem Trocknen und Behandeln mit Jodmethyl keine krystallisierbaren Produkte.

Dagegen wurde bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf das in Benzol verteilte Oxindolnatrium Umsetzung erzielt. Das Salz geht in Lösung unter Erwärmung. Das gebildete Kochsalz wird zunächst kolloidal in Lösung gehalten und krystallisiert erst nach 1—2 Tagen aus. Bei einer einzigen Darstellung, die nicht wiederholt werden konnte, waren dem abfiltrierten Salz Krystalle in geringer Menge beigemischt.

Bei allen späteren Darstellungen wurde eine andere Verbindung aus den Benzol-Mutterlaugen in geringer Menge, aber mit Sicherheit erhalten, welche eine anomale Zusammensetzung besaß und durch Eintritt von 3 Benzoylresten gebildet war. Da die Ausbeute nur etwa 10 % des angewandten Oxindols ausmacht — eine genaue Ausarbeitung nach Feststellung der Formel hat nicht stattgefunden —, so kann aus der Bildung kein Rückschluß auf die Konstitution des Natriumsalzes gemacht werden. Als einfachste Formulierung des Tribenzoyloxindols ergibt sich Formel V. Der Eintritt der beiden Acylgruppen in die Methylengruppe kann nicht besonders auffallen, da sie ähnliche Funktionen zeigt wie beispielsweise das tautomere Phloroglucin, welches in eine Hexaacylverbindung übergeführt werden kann[2]).

[1]) Durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Oxindol in Benzol ist schon ein Oxindolnatrium von Wheeler (Am. 23, 465 [1900]) erhalten worden. Außerdem erwähnt Baeyer, daß Oxindol mit Kali eine krystallisierende Verbindung gibt, und beschreibt ein Silbersalz

[2]) B. 42, 2738, 2740 [1909].

Experimenteller Teil.

(Mitbearbeitet von Dr. Hermann Heine.)

Oxindol.

Die ammoniakalische Lösung der *o*-Nitrophenyl-essigsäure wird in die mit Ammoniak übersättigte Lösung der erforderlichen Menge Eisenvitriol eingegossen, worauf beim Erwärmen sehr bald Reduktion erfolgt. Nimmt die Rotfärbung des Eisenniederschlages nicht mehr zu, so wird filtriert, gut ausgewaschen, angesäuert und eingedampft. Nach dem Erkalten scheidet sich die Verbindung in Nadeln ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin den richtigen Schmp. 126° zeigen. Es wurde beobachtet, daß Oxindol oberhalb 110° merklich sublimiert.

Oxindol-natrium.

1.3 g trocknes Oxindol, dessen Zusammensetzung durch die Analyse kontrolliert war, wurden in 6 g absolutem Alkohol gelöst und Natriumäthylat aus 0.2 g Natrium und 4 g Lösungsmittel zugegeben. Das Salz scheidet sich sofort als feiner, farbloser Krystallbrei aus, der abgesogen und mit Alkohol und Äther gewaschen wurde. Es löst sich auch in heißem Alkohol. Beim Stehen der wäßrigen Lösung erfolgt Dissoziation unter Ausscheidung von Oxindol, welches nach der Beobachtung von Baeyer auch der alkalischen Lösung durch Äther entzogen werden kann.

0.1988 g Sbst.: 0.4032 g CO_2, 0.0825 g H_2O. — 0.1338 g Sbst.: 9.20 ccm N (19°, 754 mm). — 0.1489 g Sbst.: 0.0604 g Na_2SO_4.

$C_8H_6ONNa + H_2O$. Ber. C 55.48, H 4.62, N 8.09, Na 13.29.
Gef. » 55.31, » 4.64, » 7.80, » 13.13.

Benzoylierung des Oxindol-natriums: Tribenzoyl-oxindol.

1 g Oxindolnatrium wurde mit der 4-fachen Menge Benzol verrührt und 1 g Benzoylchlorid zugegeben. Unter Erwärmen und Gelbfärben der Flüssigkeit findet alsbald Umsetzung statt. War die Krystallisation des Kochsalzes nach mehreren Tagen beendet, so wurde abgesogen, mit Benzol gewaschen und nach dem Trocknen mit Wasser. Der einmal erhaltene Rückstand krystallisierte aus Benzol und bildete Nadeln vom Schmp. 192°, die in heißem Alkohol, Aceton und Essigester leicht löslich waren. Für die Darstellung des zweiten Reaktionsproduktes erwies es sich als vorteilhaft, das Gemisch von Natriumsalz und Benzol auf 40° zu erwärmen; Benzoylchlorid wurden 2 Mol. verwandt und im übrigen wie vorhin verfahren. Die Substanz bleibt im Benzol gelöst. Nach mehreren Tagen wird filtriert und die Benzolschicht zunächst 24 Stunden mit verdünnter Natronlauge stehen ge-

lassen, dann abgehoben, mit Wasser gewaschen, etwas eingedampft und im Kölbchen, welches mit Papier bedeckt war, stehen gelassen. Allmählich erfolgte dann die Krystallisation. Die Substanz ist mäßig schwer mit schwach gelber Farbe löslich in heißem Alkohol und Äther, leicht in heißem Benzol, Aceton und Essigester. Aus Benzol erhält man auf Zugabe von Ligroin schwach gelbe, büschelig vereinigte Nadeln vom Schmp. 172—173°; sie lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure mit lebhaft gelber Farbe.

0.1180 g Sbst.: 0.3382 g CO_2, 0.0480 g H_2O. — 0.0805 g Sbst.: 2.25 ccm N (19°, 756 mm).

$C_{29}H_{19}O_4N$. Ber. C 78.20, H 4.27, N 3.15.
Gef. » 78.17, » 4.55, » 3.18.

o-Azoxy-phenylessigsäure.

Die Reduktion der *o*-Nitro-phenylessigsäure mit Natronlauge und Eisenvitriol erfolgt schon bei 50—60°. Wird das Filtrat mit Essigsäure angesäuert, so scheidet sich beim Stehen die Azoxyphenylessigsäure ab und wird aus absolutem Alkohol in schwach gelbstichigen Nadeln erhalten, welche die Eigenschaft zeigen, die Reissert angegeben hat (Schmp. 250—251°). Aus dem Filtrat krystallisiert nach dem Eindampfen wenig Oxindol aus.

0.1784 g Sbst.: 0.3965 g CO_2, 0.0720 g H_2O. — 0.1492 g Sbst.: 11.45 ccm N (17°, 752 mm).

$C_{16}H_{14}O_5N_2$. Ber. C 61.10, H 4.49, N 8.93.
Gef. » 60.62, » 4.52, » 8.77.

---

295. Oskar Widman: Über die Einwirkung von Hydroxylamin und Hydrazin auf das Benzoyl-phenyl-oxidoäthan.

(Eingegangen am 21. Oktober 1916.)

Im Anfange dieses Jahres habe ich über eine Methode, das Benzoyl-phenyl-oxidoäthan darzustellen, und über die Einwirkung von Hydroxylamin und Hydrazin auf diese Verbindung berichtet[1]). Die dabei erhaltenen Derivate hatten die für normale Oxime und Hydrazone berechnete Zusammensetzung und wurden auch als solche bis auf weiteres aufgefaßt.

Die Untersuchung ist nun im hiesigen Laboratorium von den HHrn. S. Bodforss und H. Jörlander[2]) auf andere, nach derselben

[1]) B. 49, 477 [1916]. [2]) Siehe die beiden folgenden Mitteilungen.

Methode dargestellte Oxidoverbindungen ausgedehnt worden. Namentlich hat der letztgenannte die Hydroxylamin- und Hydrazin-Derivate vom Anisoyl-phenyl-oxidoäthan und dessen Chlorhydrinen eingehend untersucht. Von besonderer Bedeutung war dabei das Studium der Derivate der von ihm erhaltenen zwei Chlorhydrinen. Es hat in der Tat zu einer unerwarteten Auffassung von der Konstitution der fraglichen Verbindungen geführt.

Ich selbst hatte nur ein Chlorhydrin, und zwar durch Behandeln der Oxidoverbindung mit Chlorwasserstoff erhalten. Durch Austausch von Chlorwasserstoff gegen Acetylchlorid hat Jörländer jedoch noch ein zweites Chlorhydrin bekommen. Versuche, ein entsprechendes Benzoylderivat darzustellen, scheiterten an der Unkrystallisierbarkeit des Produkts. Die Beobachtungen in der Anisoylreihe sind jedoch geeignet, ein neues Licht über die von mir beschriebenen Verbindungen zu verbreiten, da es keinem Zweifel unterliegt, daß die Reaktionen in den beiden Reihen analog verlaufen.

Ich habe in meiner früheren Mitteilung drei »Oxime« beschrieben:

ein bei 169—169.5° schmelzendes, in Nadeln krystallisierendes »α-Oxim«,

ein bei 161° schmelzendes, auch in Nadeln krystallisierendes »β-Oxim« und

ein bei etwa 148—149° schmelzendes, in sechsseitigen Nadeln auftretendes »γ-Oxim«, das bei Umkrystallisationen aus Alkohol unter Sinken des Schmelzpunkts (»δ-Oxim?«) leicht verändert wird.

Die beiden ersten sind gegen Einwirkung von verdünnten Mineralsäuren beständig, das letzte geht schon bei Anwesenheit einer Spur von Chlorwasserstoff in das »α-Oxim« über.

Noch ein mit diesen isomeres Hydroxylamin-Derivat ist nunmehr aufgefunden worden. Es entsteht, wenn man das Chlorhydrin des Benzoyl-phenyl-oxidoäthans mit überschüssigem Hydroxylamin-Chlorhydrat in alkoholischer Lösung 3 Stunden kocht. Die Verbindung ist in Alkohol ziemlich leicht löslich und krystallisiert in farblosen, bei 173° schmelzenden Blättern.

3.371 mg Sbst. (nach Pregl): 9.312 mg CO_2, 1.770 mg H_2O.

$C_{15}H_{13}O_2N$ (239.11). Ber. C 75.28, H 5.48.

Gef. » 75.34, » 5.88.

Wird die Verbindung mit Essigsäureanhydrid nach Zusatz von einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure einige Minuten gekocht, so erhält man einen unscharf bei ca. 100° schmelzenden Körper, der nach mehreren Umkrystallisationen aus Alkohol in bei 141° schmel-

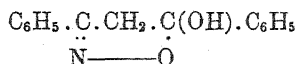
zende Blätter übergeht. Die Mischprobe zeigt Identität mit dem Diphenyl-isoxazol. Wahrscheinlich bildet sich zuerst ein Acetylderivat, das jedoch leicht Essigsäure verliert.

Zum Vergleich wurde das »α-Oxim« in ähnlicher Weise mit Essigsäure-anhydrid behandelt. Dabei entstand leicht ein völlig beständiges Acetylderivat, das in Alkohol ziemlich schwer, in Benzol und Eisessig leicht löslich ist, in farblosen Blättern krystallisiert und bei 175—176° schmilzt.

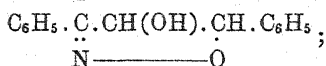
0.2100 g Sbst.: 0.5609 g CO_2, 0.1014 g H_2O.

$C_{17}H_{15}O_3N$ (281.13). Ber. C 72.56, H 5.38.
Gef. » 72.84, » 5.40.

Das schon beschriebene Chlorhydrin des Benzoyl-phenyl-oxidoäthans, das von Natriumäthylat wieder in die Oxidoverbindung übergeführt wird und auch in allen übrigen Verhältnissen mit dem von Jörlander in der folgenden Mitteilung beschriebenen α-Phenyl-γ-anisyl-γ-keto-α-oxy-β-chlor-propan übereinstimmt, muß nach seinen Schlußfolgerungen ein α,γ-Diphenyl-γ-keto-α-oxy-β-chlor-propan, $C_6H_5.CO.CHCl.CH(OH).C_6H_5$, sein. Demnach ist auch das letztbeschriebene Hydroxylaminderivat als ein 3.5-Diphenyl-5-oxy-4.5-dihydro-isoxazol,

$$\begin{array}{c} C_6H_5.\underset{\cdot\cdot}{C}.CH_2.\underset{\cdot}{C}(OH).C_6H_5 \\ N\text{———}O \end{array}$$

aufzufassen.

Was die übrigen Isomeren betrifft, so ist das stabile »α-Oxim« in allen Beziehungen mit der entsprechenden, bei 150° schmelzenden Anisoylverbindung analog und besitzt nach den bei den Anisoylverbindungen gewonnenen Ergebnissen unzweifelhaft die Konstitution:

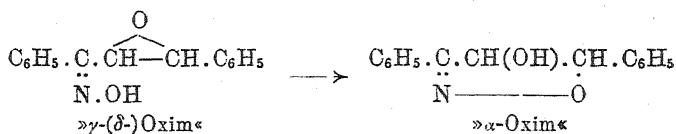
$$\begin{array}{c} C_6H_5.\underset{\cdot\cdot}{C}.CH(OH).\underset{\cdot}{C}H.C_6H_5 \\ N\text{————}O \end{array};$$

d. h. es ist ein 3.5-Diphenyl-4-oxy-4.5-dihydro-isoxazol.

Das »γ-Oxim« verhält sich gegen Alkalilauge eigentümlich. Schüttelt man die fein zerriebene feste Substanz einige Augenblicke mit kalter, wäßriger Kalilauge, so bleibt die Flüssigkeit zunächst klar, und nichts scheint in Lösung zu gehen. Filtriert man aber sogleich eine Probe ab, so erhält man darin beim Ansäuern mit Essigsäure eine Fällung, was beweist, daß sich ein geringer Teil als Kaliumsalz gelöst hat. Fährt man indessen mit dem Schütteln fort, so trübt sich die Lauge schnell und setzt eine neue Substanz ab. Nach kurzer Zeit ist die ganze Substanzmasse in das bei 169—169.5° schmelzende α-Oxim umgelagert worden.

Die Verschiedenheit der »α-« und »γ-Oxime« im Verhalten gegen Alkalilauge geht vielleicht noch deutlicher bei folgender Versuchs-

anordnung hervor. Löst man kleine Proben der Oxime in heißem Alkohol und verdünnt mit viel Wasser, so erhält man in beiden Fällen weiße, fein verteilte Niederschläge. Beim Versetzen mit Natronlauge löst sich das »α-Oxim« nicht, das »γ-Oxim« sofort. Bleibt die letztere Lösung stehen, so setzen sich allmählich Krystalle von dem »α-Oxim« ab.

Dieses Verhalten findet eine gute Erklärung in der Annahme, daß die von mir als »γ-Oxim« beschriebene, sehr veränderliche Verbindung ein wirkliches Oxim oder wahrscheinlich eine Mischung von stereoisomeren Oximen (»δ-Oxim«) darstellt, welche zwar in Alkalilauge löslich sind, aber äußerst leicht in Hydroxy-isoxazol übergehen:

$$\underset{\text{»}\gamma\text{-(}\delta\text{-)Oxim«}}{C_6H_5.\underset{N.OH}{\overset{..}{C}}.\overset{O}{\overbrace{CH-CH}}.C_6H_5} \longrightarrow \underset{\text{»}\alpha\text{-Oxim«}}{C_6H_5.\underset{N\text{------}}{\overset{..}{C}}.CH(OH).\underset{O}{\dot{C}H}.C_6H_5}$$

Diese Annahme wird nun auch durch eine andere Beobachtung bestätigt. Für die Oxidoverbindungen ist es charakteristisch, daß sie beim Kochen mit Eisessig und Jodkalium Jod freimachen[1]. Wenn man das »α-Oxim« mit diesem Reagens kocht, so kann man beim Vergleich mit einer blinden Probe keine Spur von Färbung wahrnehmen. Macht man aber einen Versuch mit dem »γ-Oxim« unter ganz denselben Verhältnissen, so tritt eine Gelbfärbung ein, die zwar schwächer als bei der Oxidoverbindung selbst, aber doch sehr deutlich ist. Dies stimmt genau mit dem, was zu erwarten ist, wenn man in Betracht nimmt, daß sich das Oxidooxim zum Teil durch Umlagerung in das oxidofreie Hydroxy-isoxazol der Jodreaktion entzieht.

Bezüglich des »β-Oxims« reicht das bisher vorliegende Tatsachenmaterial für eine genauere Konstitutionsbestimmung nicht aus. Diese Verbindung stellt vielleicht die stereoisomere Form des 4-Oxy-dihydro-isoxazols dar.

Was schließlich das Hydrazin-Derivat des Benzoyl-phenyl-oxidoäthans und dessen Derivate betrifft, habe ich in meiner ersten Mitteilung schon bemerkt, daß es gegen Erwarten von gelbem Quecksilberoxyd nicht angegriffen wird. Es gibt außerdem ein Nitrosoderivat, wie auch Jörlander bei dem entsprechenden Anisoylderivat gefunden hat.

Versetzt man eine kalte Eisessiglösung des Hydrazinderivats (Schmp. 209°) mit Natriumnitrit, fällt mit Wasser und krystallisiert

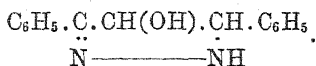
[1] Vergl. die folgende Mitteilung von S. Bodforss.

den Niederschlag aus Alkohol, so erhält man schöne, klare, gelbe Pyramiden oder Nadeln, die unter Zersetzung bei etwa 155° schmelzen und in Alkohol leicht, in Benzol etwas schwieriger löslich sind. Beim Umkrystallisieren scheint die Substanz sich etwas zu zersetzen.

4.746 mg Sbst. (nach Pregl): 0.617 ccm N (16°, 760 mm).

$C_{15}H_{13}N_3O_2$ (267.13). Ber. N 15.73. Gef. N 15.36.

Daraus erhellt, daß auch in diesem Falle eine Ringschließung eingetreten ist und die von mir als Hydrazon des Benzoyl-phenyl-oxidoäthans beschriebene Verbindung in Wirklichkeit ein 3-Diphenyl-4-oxy-pyrazolin ist.

$$\begin{array}{l} C_6H_5.\ddot{C}.CH(OH).CH.C_6H_5 \\ \quad\quad N \text{———} NH \end{array}$$

Upsala, Universitätslaboratorium, Oktober 1916.

---

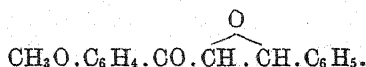
296. Henrik Jörlander: Über das Anisoyl-phenyl-oxidoäthan.

(Eingegangen am 21. Oktober 1916.)

Wie Widman [1]) erwiesen hat, lassen sich die ω-Halogen-acetophenone mit Benzaldehyd bei Gegenwart von Natriumäthylat zu einer Oxidoverbindung, und zwar dem Benzoyl-phenyl-oxidoäthan, kondensieren. Diese Verbindung hat er dann näher untersucht [2]).

Ich bin damit beauftragt worden, zu untersuchen, ob auch das ω-Chlor-*p*-methoxy-acetophenon (*p*-Chloracetyl-anisol), $CH_3O.C_6H_4.CO.CH_2Cl$, mit Benzaldehyd zu einer Oxidoverbindung zu kondensieren ist. Ich benutze hier die Gelegenheit, Hrn. Prof. Dr. Widman, welcher diese Untersuchung geleitet hat, meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Das *p*-Chloracetyl-anisol verbindet sich glatt bei Gegenwart von Natriumäthylat mit Benzaldehyd zu einer Oxidoverbindung, dem Anisoyl-phenyl-oxidoäthan:

$$CH_3O.C_6H_4.CO.\overset{\frown O \frown}{CH.CH}.C_6H_5.$$

Die Konstitution wird dadurch bewiesen, daß sich die Verbindung sowohl in das entsprechende α-Diketon, Anisyl-benzyl-

---

[1]) A. 400, 86 [1913].

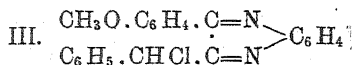
[2]) B. 49, 477 [1916]; vergl. auch die voranstehende Mitteilung.

glyoxal[1]), als auch in Abkömmlinge des β-Diketons, α-Oxyanisyliden-acetophenon, überführen läßt.

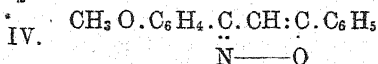
Das Benzoyl-phenyl-oxidoäthan geht beim Behandeln mit Chlorwasserstoff-haltigem Alkohol in ein Chlorhydrin über. Auch das Anisoyl-phenyl-oxidoäthan addiert sehr leicht Chlorwasserstoff, und zwar lassen sich zwei verschiedene Chlorhydrine erhalten. Mit Chlorwasserstoff in Alkohollösung entsteht ein bei 117° schmelzendes Chlorwasserstoff-Additionsprodukt, woraus beim Behandeln mit Natriumäthylat bei 0° die Oxidoverbindung zurückgebildet wird. Löst man aber die Oxidoverbindung in Eisessig und fügt Acetylchlorid zu, so entsteht ein ganz verschiedenes Chlorhydrin vom Schmp. 110°, welches bei ähnlicher Behandlung mit Natriumäthylat nicht die Oxidoverbindung, sondern das α-Diketon Anisyl-benzylglyoxal liefert. Hieraus ergibt sich ihre Konstitution:

I. $CH_3O.C_6H_4.CO.CHCl.CH(OH).C_6H_5$ (Schmp. 117°)
und II. $CH_3O.C_6H_4.CO.CH(OH).CHCl.C_6H_5$ (Schmp. 110°).

Dies wird durch Oxydation bestätigt. Die Verbindung I gab zwar kein zu fassendes Produkt, aus der Verbindung II aber resultierte ein gelbes Öl, welches mit *o*-Phenylendiamin das erwartete 2-Anisyl-3-α-chlorbenzyl-chinoxalin:

$$\text{III.}\quad \begin{matrix} CH_3O.C_6H_4.C{=}N \\ C_6H_5.CHCl.C{=}N \end{matrix} > C_6H_4$$

lieferte.

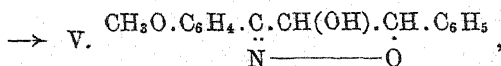
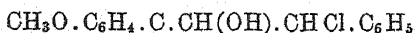
Beim Behandeln von Benzoyl-phenyl-oxidoäthan mit Hydroxylamin hat Widman drei (vielleicht vier) Verbindungen erhalten, welche er in seiner ersten Mitteilung als Oxime des Benzoyl-phenyl-oxidoäthans beschrieben hat. Die Anisoylverbindung gibt mit Hydroxylamin ebenfalls drei verschiedene Derivate. Mit salzsaurem Hydroxylamin entsteht ein Körper $C_{16}H_{15}O_3N$ vom Schmp. 150°, mit essigsaurem Hydroxylamin ein isomeres Produkt vom Schmp. 125—126°, das von einer Spur Chlorwasserstoff oder verdünnter Schwefelsäure in das bei 150° schmelzende umgelagert wird. Kocht man die Oxidoverbindung mit Alkohol und salzsaurem Hydroxylamin, so erhält man nebst dem Körper vom Schmp. 150° ein drittes Isomeres vom Schmp. 185°, das von Chlorwasserstoff nicht verändert wird. Alle drei verlieren beim Kochen mit Eisessig und ein wenig konzentrierter Schwefelsäure ein Molekül Wasser und gehen in das 5-Phenyl-3-anisyl-isoxazol:

$$\text{IV.}\quad CH_3O.C_6H_4.\underset{\displaystyle N\!-\!\!-\!\!-}{C}.CH:\underset{\displaystyle O}{C}.C_6H_5\,,$$

[1]) Über diese Verbindung werde ich bald Näheres berichten.

über. Diese Verbindung ist schon von Pond und Shoffstall[1]) aus α-Oxyanisyliden-acetophenon und Hydroxylamin dargestellt worden; sie nahmen indessen an, daß die andere Carbonylgruppe des Diketons reagiert habe und die Verbindung somit als 3-Phenyl-5-anisyl-isoxazol anzusehen sei, was offenbar mit dieser neuen Darstellungsweise unvereinbar ist. Daß hier in der Tat ein und derselbe Körper vorliegt, wurde durch eine Mischprobe mit einem aus dem Diketon dargestellten Präparat erwiesen.

Zur Feststellung der Konstitution der Verbindungen, die aus Anisoyl-phenyl-oxido-äthan und salzsaurem Hydroxylamin erhalten wurden, ist nun von Belang, daß sie aus den Chlorhydrinen dargestellt werden können, und zwar geht die Verbindung I beim Kochen mit salzsaurem Hydroxylamin in alkoholischer Lösung in den Körper vom Schmp. 185° über, das Chlorhydrin II aber liefert den bei 150° schmelzenden. Die zu erwartenden Oxime haben also ein Molekül Chlorwasserstoff abgespalten. Daß dies unter Bildung einer Oxidogruppe geschehen würde, ist ja a priori ganz unwahrscheinlich. Die Abwesenheit einer solchen wird übrigens dadurch erwiesen, daß sich die Verbindungen acetylieren lassen und die so erhaltenen Produkte mit den aus den Acetaten bezw. Chlorhydrinen durch Behandeln mit Hydroxylamin erhaltenen identisch sind. Das Abspalten von Chlorwasserstoff kann auch nicht zu Oximen von α- bezw. β-Diketonen führen, da die Körper von jenen Verbindungen durchaus verschieden sind: sie lösen sich nicht in Natronlauge, reagieren nicht weiter mit Hydroxylamin und bleiben beim Kochen mit Säuren unverändert. So bleibt für das Abspalten von Chlorwasserstoff nur das Wasserstoffatom der Isonitrosogruppe übrig. Bei dem Chlorhydrin II ist dann der Verlauf:

$$CH_3O.C_6H_4.\underset{\overset{\cdot\cdot}{N}.OH}{C}.CH(OH).CHCl.C_6H_5$$

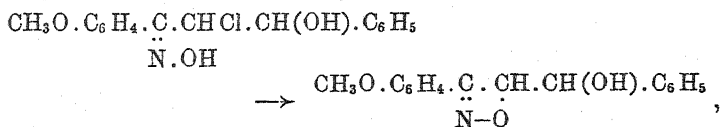
$$\longrightarrow V. \quad CH_3O.C_6H_4.\underset{N}{\overset{}{C}}.CH(OH).\underset{O}{CH}.C_6H_5 \quad (N\text{———}O),$$

d. h. der Körper vom Schmp. 150° ist 5-Phenyl-3-anisyl-4-oxy-4.5-dihydro-isoxazol.

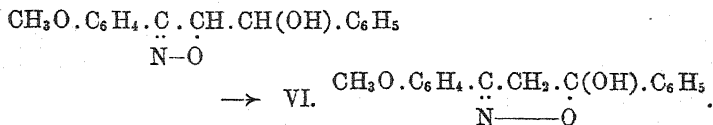
Die Verbindung vom Schmp. 125—126° löst sich zwar nicht beim Übergießen mit wäßriger Natronlauge; dies geschieht jedoch sogleich, wenn man eine alkoholische Lösung mit Wasser fällt und dann Natronlauge zusetzt. Hier muß also ein wirkliches Oxim des Anisoyl-phenyl-oxidoäthans vorliegen.

---

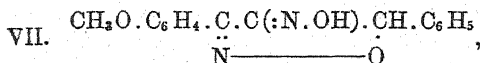
[1]) Am. Soc. 22, 662 [1900].

Bei dem Chlorhydrin I würde man erwarten, daß die Reaktion in folgender Weise von statten gehen sollte:

$$\underset{\ddot{N}.OH}{CH_3O.C_6H_4.\ddot{C}.CHCl.CH(OH).C_6H_5} \longrightarrow \underset{N-O}{CH_3O.C_6H_4.\ddot{C}.\dot{C}H.CH(OH).C_6H_5},$$

d. h. es sollte ein Körper mit viergliedrigem Ring vorliegen. Aber das chemische Verhalten der Verbindung widerspricht einer solchen Formel. Sie verliert, wie erwähnt ist, beim Einwirken von konzentrierter Schwefelsäure ein Molekül Wasser und geht in ein Isoxazol, also in einen fünfgliedrigen Ring, über. Im übrigen ist sie gegen Säuren sehr beständig und wird beim Kochen mit Zinkstaub und Eisessig nicht reduziert, wie das auch mit der erwähnten Verbindung vom Schmp. 150° der Fall ist. Man muß deshalb annehmen, daß sich der viergliedrige Ring in einen Isoxazolring unter Verschiebung eines Wasserstoffatoms umlagert:

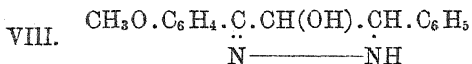
$$\underset{N-O}{CH_3O.C_6H_4.\ddot{C}.\dot{C}H.CH(OH).C_6H_5} \longrightarrow \text{VI.}\ \underset{N\text{———}O}{CH_3O.C_6H_4.\ddot{C}.CH_2.\dot{C}(OH).C_6H_5}.$$

Die bei 185° schmelzende Verbindung ist dann als 5-Phenyl-3-anisyl-5-oxy-4.5-dihydro-isoxazol anzusehen.

Das Chlorhydrin I kann auch mit zwei Molekülen salzsaurem Hydroxylamin reagieren, und zwar unter Bildung einer Verbindung $C_{16}H_{14}O_3N_2$. Diese entsteht auch, neben den Körpern V und VI, aus Anisoyl-phenyl-oxidoäthan bei ähnlicher Behandlung, was offenbar auf eine primäre Chlorwasserstoff-Addition unter Bildung des Chlorhydrins I zurückzuführen ist. Dagegen bildet sie sich selbst bei mehrstündigem Kochen mit Hydroxylamin nicht aus den Verbindungen V und VI. Wie dies bei den α-Halogen-ketonen oft der Fall ist [1], hat auch hier das Chlorhydrin Chlorwasserstoff unter Ersatz einer Isonitrosogruppe abgespalten. Die erhaltene Verbindung ist hieraus durch Wasserverlust entstanden und ist also als 5-Phenyl-3-anisyl-4-isonitroso-4.5-dihydro-isoxazol:

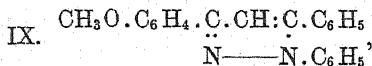
$$\text{VII.}\ \underset{N\text{—————}O}{CH_3O.C_6H_4.\ddot{C}.C(:N.OH).\dot{C}H.C_6H_5},$$

anzusehen. Eine Wasserabspaltung zur Bildung eines Furazans kann nicht stattgefunden haben, da die Verbindung in Natronlauge löslich ist.

[1] Vergl. Hantzsch und Wild, A. 289, 285 [1896].

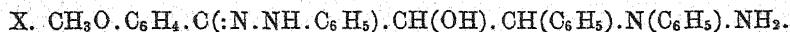
Durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Benzoyl-phenyl-oxidoäthan hat Widman einen Körper $C_{15}H_{14}ON_2$ erhalten, dessen Zusammensetzung also einem Hydrazon entspricht. Auch das Anisoyl-phenyl-oxidoäthan gibt eine derartige Verbindung, die aber, ebenso wie die Widmansche Verbindung, kein Hydrazon ist, sondern als 5-Phenyl-3-anisyl-4-oxy-pyrazolin:

VIII. $CH_3O.C_6H_4.C.CH(OH).CH.C_6H_5$
N———NH,

aufzufassen ist, da mit salpetriger Säure eine Nitrosoverbindung entsteht. Dieses Oxy-pyrazolin habe ich nicht aus den Chlorhydrinen erhalten können, weshalb ich angenommen habe, daß die Einwirkung von Hydrazin ebenso verläuft, wie die von Hydroxylamin unter ähnlichen Verhältnissen. Die Verbindung verliert leicht ein Molekül Wasser und geht in 5-Phenyl-3-anisyl-pyrazol über, das auch aus α-Oxyanisyliden-acetophenon und Hydrazinhydrat dargestellt werden kann.

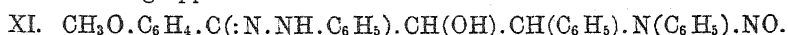
Mit Phenylhydrazin gibt Benzoyl-phenyl-oxidoäthan nach Widman nur das Triphenyl-pyrazol, und ein Phenylhydrazon mit intakter Oxidogruppe (oder vielleicht ein Phenyl-oxy-pyrazolin) war nicht zu finden. Aus Anisoyl-phenyl-oxidoäthan entsteht bei der Einwirkung von einem geringen Überschuß an Phenylhydrazin ebenfalls nur das 1.5-Diphenyl-3-anisyl-pyrazol:

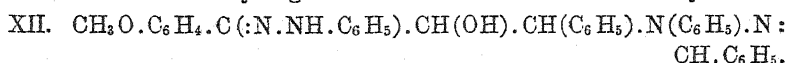
IX. $CH_3O.C_6H_4.C.CH:C.C_6H_5$
N——N.C_6H_5,

welches man auch aus α-Oxyanisyliden-acetophenon erhält. Unter Verwendung eines großen Überschusses an Phenylhydrazin addiert sich ein zweites Molekül zu der Oxidogruppe, und man erhält einen Körper $C_{28}H_{28}O_2N_4$. Eine derartige Einwirkung von Phenylhydrazin wurde von Japp und Michie [1]) bei der Acetyl-methyl-diphenyl-oxido-buttersäure und der Dimethyl-diphenyl-oxido-glutarsäure und von Japp und Maitland [2]) bei der Phenyl-glycidsäure beobachtet; die primären Additionsprodukte spalteten jedoch sogleich Wasser ab und gingen in Pyrazolidon-Abkömmlinge über. Die Imidogruppe des Phenylhydrazin-Moleküls trat immer in Reaktion. Auch hier vollzieht sich die Reaktion in derselben Weise, und die Verbindung hat die Konstitution:

X. $CH_3O.C_6H_4.C(:N.NH.C_6H_5).CH(OH).CH(C_6H_5).N(C_6H_5).NH_2$.

---

[1]) Soc. 83, 283 [1903]. [2]) Soc. 85, 1490 [1904].

Denn mit salpetriger Säure bekommt man einen Nitrosokörper $C_{28}H_{26}O_3N_4$, was nicht mit einer Formel $R.C<^{C_6H_5}_{NH.NH.C_6H_5}$ zu erklären ist, aber aus X entsteht durch Oxydation der Aminogruppe eine Nitrosogruppe:

XI. $CH_3O.C_6H_4.C(:N.NH.C_6H_5).CH(OH).CH(C_6H_5).N(C_6H_5).NO$.

Mit Benzaldehyd gibt X unter Wasseraustritt ein Hydrazon:

XII. $CH_3O.C_6H_4.C(:N.NH.C_6H_5).CH(OH).CH(C_6H_5).N(C_6H_5).N:CH.C_6H_5$.

Dieses widerspricht ebenfalls einer Hydrazoformel, da nach Rassow und Lummerzheim [1]) Hydrazobenzol sich mit Benzaldehyd nicht zu Benzhydrazoin vereinigt, sondern zu Azobenzol oxydiert wird.

Die Verbindung X verliert sehr leicht Wasser und Phenylhydrazin und geht in das Diphenyl-anisyl-pyrazol (IX.) über. Infolgedessen ist es nicht möglich gewesen, die Stelle der Hydroxylgruppe zu bestimmen. Bei den oben erwähnten, von Japp u. a. untersuchten Oxidosäuren wird der Dreiring in der Weise gesprengt, daß die Hydroxylgruppe an dasselbe Kohlenstoffatom wie die Carbonylgruppe gebunden wird. Da die Einwirkung von Hydroxylamin auf Anisoyl-phenyl-oxidoäthan in derselben Weise verläuft, ist es ja sehr wahrscheinlich, daß dieses auch hier der Fall ist.

Experimentelles.

Anisoyl-phenyl-oxidoäthan.

Diese Verbindung ist durchaus analog mit dem Benzoyl-phenyl-oxidoäthan darzustellen und zwar übergießt man 30 g *p*-Chlor-acetyl-anisol mit etwa 150 ccm Alkohol, fügt 25 g Benzaldehyd zu, kühlt gut mit Eiswasser und läßt unter stetigem Schütteln eine Alkohollösung von 3.75 g Natrium eintropfen. Nach einiger Zeit fällt man mit Wasser und krystallisiert den Niederschlag aus Alkohol um. Man erhält in etwa 90 % Ausbeute rhombische Tafeln vom Schmp. 82°, die sich in Eisessig, Benzol und warmem Alkohol leicht lösen. Mit Eisenchlorid entsteht in alkoholischer oder acetonischer Lösung keine Färbung. Die Verbindung ist in Natronlauge unlöslich; beim Kochen entsteht aber infolge einer Spur gebildeten Anisyl-phenyl-glyoxals Gelbfärbung.

0.1807 g Sbst.: 0.4991 g CO_2, 0.0906 g H_2O.

$C_{16}H_{14}O_3$. Ber. C 75.56, H 5.55.

Gef. » 75.33, » 5.61.

---

[1]) J. pr. [2] 64, 163 [1901].

α-Phenyl-γ-anisyl-γ-keto-α-oxy-β-chlor-propan (I.).

Man übergießt Anisoyl-phenyl-oxidoäthan mit kaltem, Chlorwasserstoff-haltigem Alkohol. Nach kurzer Zeit krystallisiert das Chlorhydrin aus und wird durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol gereinigt. Kleine, farblose Prismen vom Schmp. 117°, die in den üblichen organischen Lösungsmitteln (außer Ligroin) leicht löslich sind. Die Ausbeute beträgt nur etwa 50 % der theoretischen, da gleichzeitig ein beträchtlicher Teil der Oxidoverbindung in Anisylbenzyl-glyoxal umgelagert wird.

0.1938 g Sbst.: 0.4680 g CO_2, 0.0921 g H_2O, 0.0236 g Cl.

$C_{16}H_{15}O_3Cl$. Ber. C 66.07, H 5.20, Cl 12.20.
Gef. » 65.86, » 5.32, » 12.18.

Das Acetylderivat erhält man, wenn man das Chlorhydrin mit Essigsäure-anhydrid übergießt und ein paar Tropfen konzentrierter Schwefelsäure zufügt. Nach halbstündigem Stehen wird das Reaktionsprodukt mit Wasser ausgefällt und aus Alkohol umkrystallisiert. Farblose Blätter vom Schmp. 72°, in organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

0.1751 g Sbst.: 0.4182 g CO_2, 0.0819 g H_2O, 0.0186 g Cl.

$C_{18}H_{17}O_4Cl$. Ber. C 64.94, H 5.15, Cl 10.66.
Gef. » 65.14, » 5.23, » 10.62.

α-Phenyl-γ-anisyl-γ-keto-β-oxy-α-chlor-propan (II.).

10 g Anisoyl-phenyl-oxidoäthan werden in kaltem Eisessig gelöst, mit etwas Wasser versetzt, und dann 4 g Acetylchlorid zugefügt. Nach wenigen Minuten wird das Produkt mit Wasser ausgefällt und als eine gelbe, halbfeste Masse erhalten. Man löst sie in warmem Alkohol, und binnen einigen Stunden ist sie zu Krystallen erstarrt. Aus Alkohol werden kleine Nadeln vom Schmp. 110° erhalten. Ausbeute etwa 5 g. Die Verbindung ist in üblichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, jedoch etwas schwerer als das andere Chlorhydrin.

0.2120 g Sbst.: 0.5110 g CO_2, 0.0976 g H_2O, 0.0252 g Cl.

$C_{16}H_{15}O_3Cl$. Ber. C 66.07, H 5.20, Cl 12.20.
Gef. » 65.74, » 5.15, » 11.89.

Die Verbindung wird auch durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Benzollösung von Anisoyl-phenyl-oxidoäthan erhalten.

Das Acetylderivat bekommt man auf ähnliche Weise wie das soeben erwähnte. Es bildet farblose, in organischen Lösungsmitteln leicht lösliche Prismen (aus Alkohol) vom Schmp. 84°.

0.1781 g Sbst.: 0.4216 g CO_2, 0.0852 g H_2O, 0.0188 g Cl.

$C_{18}H_{17}O_4Cl$. Ber. C 64.94, H 5.15, Cl 10.66.
Gef. » 64.56, » 5.35, » 10.56.

3 g Chlorhydrin werden mit kaltem Eisessig übergossen und mit 1 g Natriumbichromat, in wenig Wasser gelöst und mit ein paar Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt, oxydiert. Nach gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade wird das Reaktionsprodukt mit Wasser als ein gelbes Öl ausgefällt und mit Äther aufgenommen. Das Öl konnte nach Verdampfen des Äthers nicht zum Krystallisieren gebracht werden. Es wurde dann in kaltem Methylalkohol gelöst und mit 0.8 g *o*-Phenylendiamin versetzt. Nach einigen Minuten schied sich beim Reiben mit einem Glasstab das

2-Anisyl-3-α-chlorbenzyl-chinoxalin (III.)

ab. Es krystallisiert aus Alkohol in kleinen, farblosen Nadeln vom Schmp. 92—93°, die in Alkohol und Benzol leicht löslich sind.

0.1813 g Sbst.: 0.4857 g CO_2, 0.0795 g H_2O, 0.0180 g Cl.

$C_{22}H_{17}ON_2Cl$. Ber. C 73.21, H 4.75, Cl 9.83.
Gef. » 73.06, » 4.91, » 9.93.

Anisoyl-phenyl-oxidoäthan-Oxim.

Eine alkoholische Lösung von Anisoyl-phenyl-oxidoäthan wird mit einer Lösung von 2 Mol. salzsaurem Hydroxylamin und der äquivalenten Menge Natriumacetat versetzt. Nach gelindem Erwärmen wird die Lösung über Nacht stehen gelassen, wonach sich die Verbindung abgeschieden hat. Aus Methylalkohol umkrystallisiert bildet sie farblose Blätter vom Schmp. 125—126°, die in den üblichen organischen Lösungsmitteln (außer Ligroin) ziemlich leicht löslich sind.

0.2019 g Sbst.: 0.5271 g CO_2, 0.1034 g H_2O. — 0.1963 g Sbst.: 9.2 ccm N (17°, 751 mm).

$C_{16}H_{15}O_3N$. Ber. C 71.34, H 5.62, N 5.21.
Gef. » 71.20, » 5.73, » 5.45.

Aus der alkalischen Lösung des Oxims scheidet sich nach einiger Zeit das Phenyl-anisyl-oxy-dihydro-isoxazol (V.) ab. Dieselbe Umlagerung tritt beim Versetzen einer warmen, alkoholischen Lösung mit einem Tropfen verdünnter Salz- oder Schwefelsäure oder beim Erwärmen einer Eisessiglösung ein. Auch bei längerem Aufbewahren wird die Verbindung teilweise umgelagert.

5-Phenyl-3-anisyl-4-oxy-4.5-dihydro-isoxazol (V.).

Eine alkoholische Lösung von Anisoyl-phenyl-oxidoäthan wird mit einer wäßrigen Lösung von 2 Mol. salzsaurem Hydroxylamin versetzt. Nach kurzem Erwärmen krystallisieren farblose, feine Nadeln vom Schmp. 150°, die sich in organischen Lösungsmitteln (außer Ligroin) leicht lösen. Die Verbindung bildet sich auch in beträchtlicher

Menge bei der Herstellung des Oxims. Man fällt das ganze Reaktionsprodukt mit Wasser, befreit es mit Methylalkohol von schmierigen Verunreinigungen und krystallisiert es aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von wenig Salzsäure um. Diese Methode gibt eine bessere Ausbeute, das Produkt ist aber gewöhnlich gelblich gefärbt. Es wird auch bei dreistündigem Kochen aus Chlorhydrin II mit Alkohol und salzsaurem Hydroxylamin gebildet.

0.1959 g Sbst.: 0.5101 g CO_2, 0.1020 g H_2O. — 0.2341 g Sbst.: 10.8 ccm N (14°, 767 mm).

$C_{16}H_{15}O_3N$. Ber. C 71.34, H 5.62, N 5.21.
Gef. » 71.02, » 5.83, » 5.54.

Das Acetylderivat bildet sich durch Kochen mit Essigsäureanhydrid, das mit einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt worden ist. Aus Alkohol krystallisiert es in kleinen, farblosen Prismen vom Schmp. 128°, die in Ligroin schwer, in übrigen organischen Lösungsmitteln leicht löslich sind.

0.1708 g Sbst.: 0.4335 g CO_2, 0.0860 g H_2O.

$C_{18}H_{17}O_4N$. Ber. C 69.43, H 5.51.
Gef. » 69.22, » 5.63.

5-Phenyl-3-anisyl-5-oxy-4.5-dihydro-isoxazol (VI.).

Diese Verbindung bildet sich in geringer Menge bei dreistündigem Kochen einer alkoholischen Lösung von Anisoyl-phenyl-oxidoäthan mit salzsaurem Hydroxylamin (3 Mol.). Viel besser wird sie in derselben Weise aus dem Chlorhydrin I gewonnen; jedoch nehme man nur 1½ Mol. Hydroxylamin. Sie ist in Alkohol ziemlich schwer löslich und krystallisiert daraus in farblosen, glänzenden Blättern vom Schmp. 185°. Sie löst sich nicht in Natronlauge und wird beim Kochen mit Eisessig und konzentrierter Salzsäure nicht verändert.

0.1668 g Sbst.: 0.4359 g CO_2, 0.0836 g H_2O. — 0.2033 g Sbst.: 9.6 ccm N (14°, 750 mm).

$C_{16}H_{15}O_3N$. Ber. C 71.34, H 5.62, N 5.21.
Gef. » 71.27, » 5.61, » 5.54.

Das Acetylderivat erhält man in derselben Weise wie das vorige. Es krystallisiert aus Alkohol in farblosen Blättern vom Schmp. 152—153°.

0.1871 g Sbst.: 0.4783 g CO_2, 0.0916 g H_2O.

$C_{18}H_{17}O_4N$. Ber. C 69.43, H 5.51.
Gef. » 69.72, » 5.48.

5-Phenyl-3-anisyl-4-isonitroso-4.5-dihydro-isoxazol (VII.).

Diese Verbindung bildet sich nebst dem soeben erwähnten Dihydro-isoxazol bei längerem Kochen einer alkoholischen Lösung von

Anisoyl-phenyl-oxidoäthan mit salzsaurem Hydroxylamin. Nachdem man die auskrystallisierte Masse abfiltriert hat, wird die Mutterlauge mit Wasser gefällt und die erhaltene schmierige Masse mit Äther behandelt. Man bekommt dann einen festen, farblosen Körper. Dieser entsteht auch, wenn man das Chlorhydrin I in alkoholischer Lösung mit einem großen Überschuß von salzsaurem Hydroxylamin 3 Stdn. kocht. Aus Eisessig krystallisiert die Verbindung in sehr kleinen, farblosen Nadeln und schmilzt bei 225° unter heftiger Gasentwicklung und Verkohlen. Sie ist in kochendem Eisessig schwer, in übrigen organischen Lösungsmitteln fast gar nicht löslich und löst sich in Natronlauge ohne Farbe.

0.1699 g Sbst.: 0.4227 g CO_2, 0.0762 g H_2O. — 0.2691 g Sbst.: 22.2 ccm N (15°, 757 mm).

$C_{16}H_{14}O_3N_2$. Ber. C 68.05, H 5.00, N 9.93.
Gef. » 67.85, » 5.02, » 9.74.

5-Phenyl-3-anisyl-4-oxy-pyrazolin (VIII.).

5 g Anisoyl-phenyl-oxidoäthan werden in alkoholischer Lösung 5 Min. mit 2.5 g Hydrazinhydrat gekocht. Beim Abkühlen scheidet sich eine Krystallmasse ab, welche aus Alkohol umkrystallisiert wird. Man erhält farblose Nadeln, die bei 176—177° unter Zersetzung schmelzen. Die Verbindung ist in Alkohol ziemlich schwer, in Benzol und Aceton leicht löslich. Löst sich in verdünnter Salzsäure und fällt bei Zusatz von Natronlauge unverändert aus.

0.1930 g Sbst.: 0.5055 g CO_2, 0.1067 g H_2O. — 0.1962 g Sbst.: 18.5 ccm N (22°, 744 mm).

$C_{16}H_{16}O_2N_2$. Ber. C 71.60, H 6.02, N 10.45.
Gef. » 71.43, » 6.19, » 10.68.

Das Diacetylderivat entsteht, wenn man das Pyrazolin bei gewöhnlicher Temperatur mit Essigsäureanhydrid behandelt, das mit einer Spur konzentrierter Schwefelsäure versetzt worden ist. Nach einiger Zeit fällt man das Produkt mit Wasser und krystallisiert es aus Eisessig. Farblose kleine Prismen vom Schmp. 195—196°, ziemlich schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Benzol und leicht in Eisessig.

0.1981 g Sbst.: 0.4961 g CO_2, 0.0999 g H_2O. — 0.1725 g Sbst.: 12.4 ccm N (18°, 746 mm).

$C_{20}H_{20}O_4N_2$ Ber. C 68.15, H 5.72, N 7.96.
Gef. » 68.30, » 5.64, » 8.28.

5-Phenyl-3-anisyl-1-nitroso-4-oxy-pyrazolin.

Das Oxy-pyrazolin wird in kaltem Eisessig gelöst und mit Natriumnitritlösung im Überschuß versetzt. Bei Zusatz von Wasser fällt

die Nitrosoverbindung aus und krystallisiert aus Alkohol in schwach gelben Nadeln vom Schmp. 148° unter Gasentwicklung.

0.2136 g Sbst.: 0.5079 g CO_2, 0.1021 g H_2O. — 0.1885 g Sbst.: 23.2 ccm N (19°, 758 mm).

$C_{16}H_{15}O_3N_3$. Ber. C 64.61, H 5.09, N 14.15.
Gef. » 64.85, » 5.35, » 14.35.

Sie ist in Alkohol und Äther leicht, in Benzol ziemlich schwer löslich. Bei der Liebermannschen Nitrosoreaktion entsteht Grünfärbung statt der üblichen blauen Farbe.

Das Acetylderivat erhält man beim Behandeln bei gewöhnlicher Temperatur mit Essigsäureanhydrid, das mit einer Spur konzentrierter Schwefelsäure versetzt worden ist. Es krystallisiert aus Aceton und Alkohol in kleinen hellgelben Prismen vom Schmp. 177° unter Zersetzung und ist in Alkohol und Benzol schwer, in Aceton ziemlich leicht löslich. Bei der Liebermannschen Reaktion entsteht auch hier Grünfärbung.

0.1633 g Sbst.: 0.3813 g CO_2, 0.0760 g H_2O. — 0.1388 g Sbst.: 14.8 ccm N (17°, 750 mm).

$C_{18}H_{17}O_4N_3$. Ber. C 63.69, H 5.05, N 12.39.
Gef. » 63.68, » 5.21, » 12.39.

5-Phenyl-3-anisyl-pyrazol.

Diese Verbindung bildet sich aus dem Phenyl-anisyl-oxy-pyrazolin durch Kochen mit Eisessig oder mit alkoholischer Alkalilauge. Sie wird am besten aus α-Oxyanisyliden-acetophenon durch Erwärmen mit Alkohol und Hydrazinhydrat dargestellt. Aus Alkohol krystallisiert sie in farblosen Nadeln vom Schmp. 159—160° und ist in Alkohol und Äther ziemlich leicht, in Eisessig, Benzol und Aceton sehr leicht löslich.

0.1729 g Sbst.: 0.4840 g CO_2, 0.0900 g H_2O. — 0.1632 g Sbst.: 15.9 ccm N (17°, 745 mm).

$C_{16}H_{14}ON_2$. Ber. C 76.76, H 5.64, N 11.20.
Gef. » 76.35, » 5.82, » 11.24.

Das Acetylderivat bildet sich leicht beim Kochen von Phenyl-anisyl-pyrazol mit Essigsäureanhydrid. Krystallisiert aus Alkohol in farblosen verfilzten Nadeln vom Schmp. 88°, die in Ligroin ziemlich schwer, in übrigen organischen Lösungsmitteln leicht löslich sind.

0.1827 g Sbst.: 0.4979 g CO_2, 0.0906 g H_2O.

$C_{18}H_{16}O_2N_2$. Ber. C 73.93, H 5.52.
Gef. » 74.32, » 5.55.

1.5-Diphenyl-3-anisyl-pyrazol (IX.).

2 g Anisoyl-phenyl-oxidoäthan werden etwa 20 Min. mit Eisessig und 1 g Phenylhydrazin gekocht. Aus Alkohol krystallisiert es in

langen, farblosen Nadeln vom Schmp. 140° und ist in Alkohol ziemlich schwer, in Äther ziemlich leicht, in Benzol, Eisessig und Aceton leicht löslich.

Die Verbindung läßt sich in derselben Weise aus α-Oxybenzyliden-acetophenon darstellen.

0.1566 g Sbst.: 0.4636 g CO_2, 0.0781 g H_2O. — 0.1863 g Sbst.: 14.3 ccm N (21°, 747 mm).

$C_{22}H_{18}ON_2$. Ber. C 80.94, H 5.56, N 8.59.
Gef. » 80.74, » 5.58, » 8.76.

Brom-1.5-diphenyl-3-anisyl-pyrazol.

2 g Diphenyl-anisyl-pyrazol wurden in Eisessig gelöst und mit Brom in geringem Überschuß versetzt. Die Verbindung krystallisierte aus benzolhaltigem Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmp. 149°, die in Alkohol schwer, in Benzol leicht löslich waren.

0.2376 g Sbst.: 0.5707 g CO_2, 0.0957 g H_2O, 0.0468 g Br. — 0.1563 g Sbst.: 9.3 ccm N (18°, 755 mm).

$C_{22}H_{17}ON_2Br$. Ber. C 65.17, H 4.23, N 6.92, Br 19.73.
Gef. » 65.51, » 4.51, » 6.93, » 19.70.

Da das Bromatom leicht eintritt, dürfte es an den Pyrazolkern gebunden sein.

γ-Phenyl-α-anisyl-γ-[N^{α}-phenyl-hydrazino]-α-keto-β-oxy-propan-Phenylhydrazon (X.).

5 g Anisoyl-phenyl-oxidoäthan werden in kaltem Eisessig gelöst und mit 6 g Phenylhydrazin versetzt. Nach zweistündigem Stehen wird mit Wasser gefällt, und das abgeschiedene Produkt mit Methylalkohol erwärmt. Beim Abkühlen bleibt ein farbloser Körper ungelöst. Dieser wird aus Benzol und Ligroin umkrystallisiert, und man erhält kleine farblose Nadeln vom Schmp. 166° unter Zersetzung, die in Alkohol und Äther schwer, in Eisessig ziemlich leicht und in Benzol und Aceton leicht löslich sind. Ausbeute etwa 4 g.

0.1681 g Sbst.: 0.4561 g CO_2, 0.0957 g H_2O. — 0.1668 g Sbst.: 0.4528 g CO_2, 0.0918 g H_2O. — 0.1211 g Sbst.: 12.8 ccm N (17°, 760 mm).

$C_{28}H_{28}O_2N_4$. Ber. C 74.29, H 6.24, N 12.39.
Gef. » 74.00, 74.04, » 6.37, 6.16, » 12.44.

Die Verbindung wird von Benzoylchlorid, Essigsäureanhydrid und kochendem Eisessig schnell in das Diphenyl-anisyl-pyrazol (IX.) übergeführt. Eine Lösung in Eisessig nimmt schon bei gewöhnlicher Temperatur bald eine gelbe Farbe an. Dies wird von einem in gelben Nadeln krystallisierenden Zwischenprodukt beim Übergang in das Pyrazol bewirkt, das aber nicht in reinem Zustand dargestellt werden konnte. Die Verbindung X entfärbt Kaliumpermanganat in acetonischer

Lösung unter Bildung einer roten Masse, die nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte.

Da die Verbindung so leicht in das Pyrazol übergeht, so sollte man erwarten, daß die Einwirkung von Brom ebenso wie bei diesem verlaufen würde. Dies ist aber nicht der Fall. Wenn man zu einer Eisessiglösung 2 Atome Brom hinzufügt, tritt keine Entwicklung von Bromwasserstoff auf, aber die Flüssigkeit nimmt schnell eine dunkle Farbe an. Fällt man mit Wasser, erhält man einen gelben Niederschlag, der sich aus Benzol und Alkohol allmählich krystallinisch abscheidet, jedoch nicht homogen zu sein scheint. Werden aber statt dessen 5—6 Atome Brom zugesetzt, so tritt eine lebhafte Entwicklung von Bromwasserstoff ein. Nach einigen Minuten fällt man das Reaktionsprodukt mit Wasser aus und entfernt das überschüssige Brom mit schwefliger Säure. Die Verbindung wird aus Alkohol und Benzol krystallisiert und in farblosen Nadeln vom Schmp. 165—166° erhalten, die in Alkohol schwer, in Benzol aber leicht löslich sind.

0.1525 g Sbst.: 0.3060 g CO_2, 0.0540 g H_2O, 0.0506 g Br. — 0.1573 g Sbst.: 0.3143 g CO_2, 0.0537 g H_2O, 0.0518 g Br. — 0.1699 g Sbst.: 8.8 ccm N (17°, 755 mm).

$C_{22}H_{18}ON_2Br_2$.	Ber. C 54.32,	H 3.73,	N 5.77,	Br 32.89.
$C_{22}H_{16}ON_2Br_2$.	» » 54.55,	» 3.33,	» 5.79,	» 33.03.
	Gef. » 54.72, 54.49,	» 3.96, 3.82,	» 6.06,	» 33.18, 32.93.

Der Verbindung muß also die Zusammensetzung $C_{22}H_{18}ON_2Br_2$ zukommen. Sie entfärbt weder Permanganat- noch Bromlösung, weshalb sie kein Bromderivat der Verbindung $CH_3O.C_6H_4.C(:N.NH.C_6H_5).CH:CH.C_6H_5$, sein kann. Es muß also ein Dibrom-1.5-diphenyl-3-anisyl-pyrazolin vorliegen. Der Körper gibt jedoch keine Pyrazolinreaktion. Beim Kochen mit Natriumalkoholat wird er sehr wenig angegriffen. Zu einer näheren Untersuchung reichte das Material nicht aus.

γ-Phenyl-α-anisyl-γ-[phenyl-nitroso-amino]-α-keto-β-oxy-propan-Phenylhydrazon (XI.).

2 g der Verbindung X wurden in kaltem Eisessig gelöst und mit 1.2 g Natriumnitrit in Wasser gelöst versetzt. Beim Zusetzen von Wasser fiel eine gelbe Masse aus, die sich in Lösungsmitteln leicht löste, aber nicht krystallisierte. Wurde sie in kaltem Alkohol oder Eisessig gelöst, krystallisierte jedoch eine winzige Menge langsam aus. Ein besserer Erfolg wurde erzielt, wenn das gelbe Produkt mit Salzsäure vorsichtig erwärmt wurde, bis es zu einer braunen Masse gesintert war, welche dann in warmem Alkohol gelöst wurde. Die Verbindung schied sich beim Abkühlen krystallinisch ab. Aus Benzol

und Ligroin wurde sie in sehr kleinen, hellgelben Blättchen erhalten. Schmp. 156—157° unter lebhafter Gasentwicklung. Sie ist in Alkohol und Äther schwer, in Benzol ziemlich leicht löslich und gibt die Liebermannsche Reaktion.

0.1851 g Sbst.: 0.4867 g CO_2, 0.0961 g H_2O. — 0.1125 g Sbst.: 11.8 ccm N (21°, 768 mm).

$C_{28}H_{26}O_3N_4$. Ber. C 72.07, H 5.62, N 12.02.
Gef. » 71.71, » 5.81, » 12.31.

γ-Phenyl-α-anisyl-γ-[$N^α$-phenyl-$N^β$-benzyliden-hydrazino]-α-keto-β-oxy-propan-Phenylhydrazon (XII.).

1 g der Verbindung X wurde mit Alkohol und 0.25 g Benzaldehyd erwärmt, bis sich die Substanz gelöst hatte. Dann wurde wenig Benzol zugesetzt. Beim Abkühlen schied sich die Verbindung aus und wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Sie bildete farblose Nadeln vom Schmp. 141°, die in Alkohol ziemlich schwer, in Benzol leicht löslich waren.

0.1981 g Sbst.: 0.5654 g CO_2, 0.1088 g H_2O. — 0.1266 g Sbst.: 11.2 ccm N (14°, 762 mm).

$C_{35}H_{32}O_2N_4$. Ber. C 77.74, H 5.97, N 10.37.
Gef. » 77.84, » 6.15, » 10.55.

Upsala, Universitätslaboratorium.

---

297. Sven Bodforss: Zur Kenntnis der aromatischen Oxidoverbindungen.

(Eingegangen am 21. Oktober 1916.)

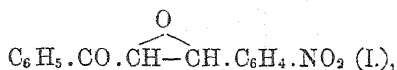
Das von Claisen und Darzens ausgearbeitete Verfahren, Glycidsäureester darzustellen, hat jüngst von Widman[1]) eine Verallgemeinerung erfahren, die ihn zur Entdeckung des Benzoyl-phenyl-oxidoäthans, des lange vergeblich gesuchten Isomeren des Dibenzoylmethans, führte.

Die Verfolgung eines Teiles seiner Untersuchungen hat er mir gütigst überlassen, und ich möchte hier die Gelegenheit benutzen, meinem geehrten Lehrer Prof. O. Widman für seine hilfreichen Ratschläge und seinen freundlichen Beistand meinen besten Dank zu sagen.

[1]) A. 400, 86 [1913]; B. 49, 477 [1916]; vgl. auch S. 2778 dieses Heftes.

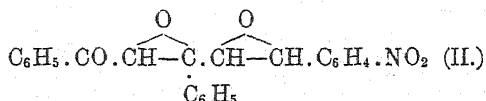
Diese Untersuchung, die in erster Linie das Ziel hatte, die Reichweite der Reaktion zwischen Aldehyden und ω-Brom-acetophenon herauszufinden, ergibt, daß lange nicht alle Aldehyde dieser Kondensation fähig sind. Obgleich keine Gesetzmäßigkeiten gefunden sind, geht hervor, daß die Gegenwart eines Halogenatoms oder einer Nitrogruppe die Reaktion stark begünstigt.

Das beste Resultat ist bisher mit dem *m*-Nitro-benzaldehyd gewonnen worden. Seine Kondensation mit ω-Brom-acetophenon führt zu dem Benzoyl-*m*-nitrophenyl-oxidoäthan,

$$C_6H_5.CO.\overset{\overbrace{\quad O \quad}}{CH-CH}.C_6H_4.NO_2 \text{ (I.)},$$

dessen Reaktionsverhältnisse ich nach mehreren Richtungen hin untersucht habe.

Ketone reagieren mit ω-Brom-acetophenon im allgemeinen nicht. Die Oxidoverbindungen selbst machen jedoch von dieser Regel eine merkwürdige Ausnahme, da der Keto-Sauerstoff hier leicht beweglich ist und das Entstehen eines neuen Oxidoringes gestattet.

So erhält man aus der obigen Verbindung einen Körper, dem die Konstitution

$$C_6H_5.CO.\overset{\overbrace{\quad O \quad}}{CH-\underset{\displaystyle C_6H_5}{C}}.\overset{\overbrace{\quad O \quad}}{CH-CH}.C_6H_4.NO_2 \text{ (II.)}$$

zuzuschreiben ist.

In ähnlicher Weise kann man aus Benzoyl-phenyl-oxidoäthan und ω-Brom-acetophenon zu dem unsubstituierten Diglycid gelangen; seine Bildung verläuft jedoch viel träger, als die des Nitro- oder Chlorderivats. Unter etwas veränderten Bedingungen ist es mir jedoch gelungen, das Diglycid in größeren Mengen zu erhalten. Darüber wird später berichtet werden.

Experimenteller Teil.

Benzoyl-*m*-nitrophenyl-oxidoäthan (I.).

40 g ω-Brom-acetophenon und 30 g *m*-Nitro-benzaldehyd (1 Mol. von jedem) werden in ungefähr 400 ccm Alkohol gelöst. Hierzu setzt man bei Zimmertemperatur tropfenweise unter lebhaftem Umschütteln eine aus 4.6 g Natrium bereitete Alkoholatlösung hinzu. Bald beginnt ein krystallinischer Niederschlag zu entstehen, der bei fortgesetztem Alkoholat-Zusatz sich stark vermehrt, so daß die Reaktionsmischung zu einem Brei erstarrt.

Es ist für das glückliche Gelingen der Reaktion notwendig, daß das Umschütteln genügend energisch und ohne Unterbrechung fortgesetzt wird,

so daß die Alkoholatlösung schnell genug durchgemischt wird, weil die Lösung sich sonst bald braun färbt. Man vermeidet dies, wenn man die Lösung ab und zu mit Alkohol verdünnt.

Ist alles Alkoholat zugesetzt, säuert man die Lösung mit einigen Tropfen Essigsäure an, um einen etwaigen Überschuß von Alkali zu entfernen. (Die benutzten Brom-acetophenon-Präparate sind oft nicht ganz rein gewesen, so daß bei Verwendung von genau berechneten Mengen ein kleiner Überschuß von Alkali erhalten wird.)

Der Niederschlag wird abgenutscht, mit Alkohol und Wasser gewaschen und getrocknet. Das so erhaltene Präparat ist für die weiteren Untersuchungen genügend rein.

Zur Analyse wurde die Verbindung aus siedendem Alkohol umkrystallisiert. Schmp. 118°. Ausbeute 80 % der Theorie.

Das Glycid ist aller Wahrscheinlichkeit nach dimorph. Läßt man eine in der Wärme gesättigte Alkohollösung sich langsam abkühlen, so fällt die Substanz in Gestalt dünner, schillernder Blättchen aus, die sich unter dem Mikroskop als schief abgeschnittene Prismen erweisen. Wird die Lösung dagegen schnell abgekühlt, so bekommt man lange, zusammengefilzte Nadeln. Beide Modifikationen zeigen denselben Schmelzpunkt.

0.1228 g Sbst.: 0.3021 g CO_2, 0.0478 g H_2O. — 0.1763 g Sbst.: 7.8 ccm N (19°, 754 mm). — 4.268 mg Sbst. (nach Pregl): 10.50 mg CO_2, 1.55 mg H_2O.

$C_{15}H_{11}O_4N$. Ber. C 66.89, H 4.12, N 5.21.
Gef. » 67.09, 67.10, » 4.35, 4.06, » 5.13.

Die Verbindung ist schwer löslich auch in siedendem Methyl- und Äthylalkohol, etwas leichter in Eisessig und Benzol, leicht löslich in Chloroform und Aceton.

Benzoyl-*p*-nitrophenyl-oxidoäthan.

Die Verbindung wird dem *meta*-Derivat analog dargestellt. 5 g ω-Brom-acetophenon werden in Alkohollösung mit 3.7 g *p*-Nitrobenzaldehyd durch Zusatz einer aus 0.57 g Natrium bereiteten Alkoholatlösung kondensiert. Ausbeute 5 g. Krystallisiert in farblosen Blättchen, die bei 148° schmelzen.

0.1733 g Sbst.: 0.4279 g CO_2, 0.0680g H_2O. — 0.1699 g Sbst.: 7.8 ccm N (16°, 743 mm).

$C_{15}H_{11}O_4N$. Ber. C 66.89, H 4.12, N 5.21.
Gef. » 67.34, » 4.39, » 5.30.

Die Verbindung löst sich in denselben Solvenzien wie das *meta*-Derivat, doch noch etwas schwerer.

Benzoyl-*p*-chlorphenyl-oxidoäthan.

5 g ω-Brom-acetophenon und 4.5 g *p*-Chlor-benzaldehyd (statt ber. 3.5 g. Nimmt man eine berechnete Menge, bildet sich etwas von dem Diglycid.) werden in Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 0.57 g Natrium in Alkohol versetzt. Dann wird die Reaktionsmischung mit Essigsäure schwach angesäuert und unter Umschütteln tropfenweise mit Wasser verdünnt. Dabei fällt ein krystallinischer Niederschlag aus, der zweimal aus Alkohol umkrystallisiert wird.

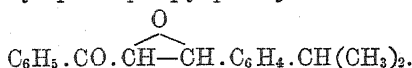
Das Glycid schießt in großen, dünnen Tafeln an, die bei 79—80° schmelzen und in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich sind.

0.1831 g Sbst.: 0.4661 g CO_2, 0.0727 g H_2O, 0.0246 g Cl.

$C_{15}H_{11}O_2Cl$. Ber. C 69.60, H 4.29, Cl 13.71.

Gef. » 69.43, » 4.44, » 13.43.

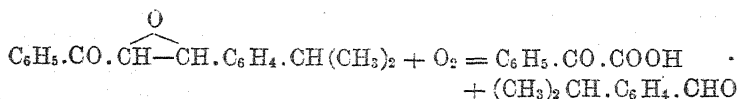
Benzoyl-*p*-isopropylphenyl-oxidoäthan,

$$C_6H_5.CO.\overset{O}{\widehat{CH-CH}}.C_6H_4.CH(CH_3)_2.$$

19.9 g ω-Brom-acetophenon und 16 g Cuminol (ber. 14.8 g) werden in Alkohol gelöst und unter Kühlung mit Eis während anderthalb Stunden tropfenweise mit einer aus 2.3 g Natrium bereiteten Alkoholatlösung versetzt. Die Lösung bleibt die ganze Zeit ganz klar, nahm aber gegen Ende der Operation eine weinrote Farbe an. Nach 24-stündigem Stehen hatte sich ein weißer Niederschlag abgesetzt, der (neben etwas Bromnatrium) aus einer organischen Verbindung bestand. Die Mutterlauge wurde auf dem Wasserbade konzentriert und mit Wasser gefällt. Es fiel ein gelbes Öl aus, das mit Wasserdampf destilliert wurde, solange unverändertes Cuminol entwich. Der Rest wurde in kochendem Methylalkohol gelöst. Beim Abkühlen fiel eine schmierige Krystallmasse aus, die mehrmals aus Methylalkohol umkrystallisiert wurde, wobei der Schmelzpunkt von 60°—70° stieg. Die Verbindung war von anhaftendem »Brom-diphenacyl« noch bromhaltig, konnte aber auf diese Weise nicht weiter gereinigt werden. Sie wurde dann in Ligroin gelöst und die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, bis sie ganz abgedampft war. Im Rückstand konnten jetzt zwei Substanzen unterschieden werden: teils lange Krystallnadeln, die aus »Bromdiphenacyl« bestanden, teils Krystallbälle, die eine bromfreie Verbindung darstellten. Die letzteren konnten mechanisch ausgelesen werden. Schmp. 76°.

0.1849 g Sbst.: 0.5378 g CO_2, 0.1140 g H_2O. — 0.1706 g Sbst.: 0.5057 g CO_2, 0.1075 g H_2O.

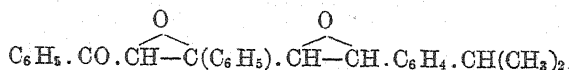
$C_{18}H_{18}O_2$. Ber. C 81.17, H 6.82.
Gef. » 81.17, 80.84, » 6.90, 7.05.

Die Verbindung ist nach etwa 2-jährigem Aufbewahren in eine gelbe, klebrige Masse verwandelt, die stark nach Cuminol riecht. Die Reaktion ist mutmaßlich nach folgender Gleichung verlaufen:

$$C_6H_5.CO.\overset{O}{\widehat{CH-CH}}.C_6H_4.CH(CH_3)_2 + O_2 = C_6H_5.CO.COOH + (CH_3)_2CH.C_6H_4.CHO$$

Es hätte sich also Benzoyl-ameisensäure gebildet. In der Tat gibt das Produkt die charakteristische Claisensche Reaktion [1]) mit Thiophen-haltigem Benzol und konzentrierter Schwefelsäure.

Der von der oben beschriebenen Verbindung abfiltrierte Niederschlag wurde mit Wasser gewaschen und zweimal aus Alkohol umkrystallisiert, worin er leicht löslich ist. Er scheidet sich daraus in langen, drahtfeinen, seideglänzenden Nadeln mit einem Schmelzpunkt von 129° ab.

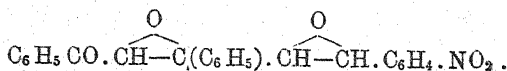
Die analytisch ermittelte Zusammensetzung der Substanz unterscheidet sich kaum von der der obigen Oxidoverbindung; sie ist jedoch nicht als ein Isomeres, sondern in Analogie mit den unten beschriebenen Körpern als ein Diglycid, also 1.3-Diphenyl-5-[*p*-*i*-propyl-phenyl]-2.3.4.5-dioxido-pentanon-(1),

$$C_6H_5.CO.\overset{O}{\widehat{CH-C}}(C_6H_5).\overset{O}{\widehat{CH-CH}}.C_6H_4.CH(CH_3)_2$$

aufzufassen.

0.1415 g Sbst.: 0.4209 g CO_2, 0.0837 g H_2O. — 0.1397 g Sbst.: 0.4152 g CO_2, 0.0768 g H_2O.

$C_{26}H_{24}O_3$. Ber. C 81.21, H 6.29.
Gef. » 81.12, 81.06, » 6.62, 6.16.

1.3-Diphenyl-5-[*m*-nitrophenyl]-2.3.4.5-dioxido-pentanon-(1),

$$C_6H_5CO.\overset{O}{\widehat{CH-C}}(C_6H_5).\overset{O}{\widehat{CH-CH}}.C_6H_4.NO_2.$$

20 g *m*-Nitrophenyl-benzoyl-oxidoäthan und 14.9 g ω-Brom-acetophenon wurden in einer Mischung von 150 ccm Aceton und 40 ccm Alkohol gelöst und diese Lösung dann langsam unter lebhaftem Umschütteln tropfenweise mit einer Lösung von 1.7 g Natrium in geringster Menge Alkohol versetzt. Sobald das Reaktionsgemisch dauernd alkalisch reagierte — was der Bildung des »Brom-

[1]) B. 12, 1505 [1879].

diphenacyls« zufolge nach Zusatz von etwa drei Vierteln der Äthylatlösung eintritt —, wurde mit einigen Tropfen Eisessig angesäuert. Nach einigen Stunden filtriert man den entstandenen Niederschlag ab und wäscht ihn mit Alkohol und Wasser. Ausbeute 10 g.

Löst man die Krystalle in heißem Essigäther und läßt die Lösung sich langsam abkühlen, bis sie lauwarm geworden ist, so erhält man nach raschem Absaugen des Niederschlages weiße, schillernde Krystallblättchen, die scharf bei 207° (korr.) schmelzen.

Die Mutterlauge scheidet nach weiterer Abkühlung drahtfeine Krystallnädelchen mit einem Schmelzpunkt von ca. 170° ab. Der Schmelpunkt ist nie ganz scharf wegen einer unvermeidlichen Beimischung der höher schmelzenden Körper, in welche die leichter schmelzende Substanz leicht umgewandelt wird. Diese Umwandlung bewirkt man am leichtesten durch Kochen der Essigätherlösung während einiger Minuten.

Ob hier nur eine physikalische Isomerie (Monotropie) oder eine *cis-trans*-Isomerie in Analogie mit dem einfachen Butadiendioxyd[1]) vorliegt, kann gegenwärtig nicht entschieden werden.

Analyse der bei 207° schmelzenden Modifikation:

0.1829 g Sbst.: 0.4793 g CO_2, 0.0730 g H_2O. — 0.3247 g Sbst.: 10.1 ccm N (17°, 763 mm).

$C_{23}H_{17}O_5N$. Ber. C 71.30, H 4.42, N 3.62.
Gef. » 71.47, » 4.47, » 3.68.

Die Verbindung ist auch in siedendem Essigäther, Aceton, Eisessig und Alkohol schwer, in Benzylalkohol ziemlich leicht löslich.

Einfacher läßt sich die Verbindung direkt aus *m*-Nitro-benzaldehyd und ω-Brom-acetophenon darstellen, wobei natürlich das Benzoylnitrophenyl-oxidoäthan als intermediäres Produkt auftritt.

15.1 g Nitro-benzaldehyd und 39.8 g Brom-acetophenon werden in 150 ccm Aceton gelöst und mit einer Natriumalkoholatlösung bis zu alkalischer Reaktion versetzt und dann wie oben behandelt. Ausbeute 10.5 g.

1.3-Diphenyl-5-[*p*-chlorphenyl]-2.3.4.5-dioxido-pentanon-(1).

In einer Mischung von 25 ccm Aceton und 25 ccm Alkohol werden 4.2 g *p*-Chlor-benzaldehyd und 11.9 g ω-Brom-acetophenon gelöst und bis zu alkalischer Reaktion mit einer Alkoholatlösung versetzt. Dann säuert man mit Essigsäure an und filtriert nach einigen Stunden den ausgeschiedenen Niederschlag ab. Löst man diesen in siedendem Essigäther, so erhält man beim Abkühlen feine, weiße Nädelchen, die aber beim Stehen über Nacht unter der

[1]) Przybytek, B. **17**, 1092 [1884]; Griner, C. r. **117**, 553.

Mutterlauge sich in sehr gut ausgebildete, kompakte, stark lichtbrechende Krystalle verwandeln. Beide Modifikationen schmelzen bei 171°.

0.1806 g Sbst.: 0.4862 g CO_2, 0.0736 g H_2O, 0.0172 g Cl.

$C_{23}H_{17}O_3Cl$. Ber. C 73.29, H 4.55, Cl 9.42.
Gef. » 73.42, » 4.56, » 9.36.

Wie das Nitroderivat, läßt sich auch diese Verbindung aus dem einfachen Glycid darstellen. 1 g Benzoyl-*p*-chlorphenyl-oxidoäthan und 0.8 g ω-Brom-acetophenon wurden in Alkohollösung kondensiert. Ausbeute 0.3 g. — Das Glycid ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich.

Verhalten der Glycide gegen Jodwasserstoff.

Darzens[1]) hat beobachtet, daß die Glycidsäureester mit Jodwasserstoff reagieren unter Eliminierung des Oxido-Sauerstoffs und Bildung einer doppelten Bindung. Wie ich gefunden habe, ist diese Reaktion bei den vorliegenden Verbindungen außerordentlich empfindlich und verläuft glatt auch bei einer so geringen Konzentration des Jodwasserstoffs, wie sie in einer Auflösung von Jodkalium in Eisessig vorliegt.

m-Nitrobenzal-acetophenon, $C_6H_5.CO.CH:CH.C_6H_4.NO_2$.

Ist schon von Sorge[2]) durch Einwirkung von *m*-Nitro-benzaldehyd auf Acetophenon bei Gegenwart von Natronlauge erhalten worden.

Benzoyl-*m*-nitrophenyl-oxidoäthan wird mit Eisessig übergossen, ein Überschuß von festem Jodkalium hinzugefügt und die Lösung dann einige Minuten auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wird mit Wasser gefällt und mit schwefliger Säure entfärbt. Der rein weiße Niederschlag wird nach dem Abfiltrieren aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisiert. Schmp. 143—144°.

0.1519 g Sbst.: 0.3957 g CO_2, 0.0624 g H_2O.

$C_{15}H_{11}O_3N$. Ber. C 71.15, H 4.35.
Gef. » 71.06, » 4.60.

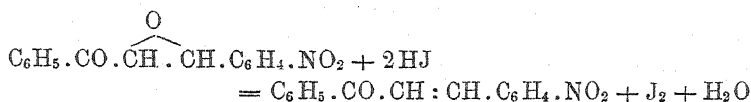
Eine Mischprobe mit einem nach Sorge dargestellten Präparat zeigt ebenfalls die Identität.

Ich habe die Reaktion quantitativ verfolgt und arbeitete dabei in mit Kohlensäure gefüllten Einschmelzröhren, die ungleich lange in einem kochenden Wasserbade erhitzt wurden. Nach Öffnen der Röhre

---

[1]) C. r. 150, 1245. [2]) B. 35, 1068 [1902].

wurde das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat titriert. Ich fand dabei, daß die Reaktion im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_5.CO.\overset{\frown O \frown}{CH.CH}.C_6H_4.NO_2 + 2HJ$$
$$= C_6H_5.CO.CH:CH.C_6H_4.NO_2 + J_2 + H_2O$$

nicht quantitativ, aber immer in derselben Weise verläuft. Das Verhältnis $\frac{\text{Gef. Jod}}{\text{Ber. Jod}}$ ist innerhalb der Versuchsfehler konstant und gleich 0.88, wenn die Erhitzungsdauer von 2—30 Minuten variierte. Erhitzt man weiter, so fängt die gefundene Jodmenge an, wieder abzunehmen

1-[*m*-Nitro-phenyl]-3.5-diphenyl-pentadien-(1.3)-on-(5), $C_6H_5CO.CH:C(C_6H_5).CH:CH.C_6H_4.NO_2$

5 g »Nitrodiglycid« und 8 g Jodkalium wurden mit 50 ccm Eisessig 10 Minuten lang gekocht. Nach Stehen über Nacht wurden die ausgeschiedenen Krystalle abfiltriert und, um überschüssiges Jodkalium zu entfernen, mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen aus Eisessig umkrystallisiert. Schmp. 251° (korr.). Ausbeute 1 g.

Die Verbindung schießt in hellgelben Krystallen an, die in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich sind. 1 g fordert zur Auflösung fast 300 ccm kochenden Eisessig.

0.1574 g Sbst.: 0.4463 g CO_2, 0.0668 g H_2O. — 0.2020 g Sbst.: 6.5 ccm N (17°, 757 mm).

$C_{23}H_{17}O_3N$. Ber. C 77.70, H 4.82, N 3.94.
Gef. » 77.33, » 4.75, » 3.77.

Die Mutterlauge, aus der die obige Verbindung gewonnen war, wurde mit Wasser gefällt und mit schwefliger Säure entfärbt. Es fällt ein brauner Niederschlag aus, der in allen geprüften organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroin spielend leicht löslich ist. Er wurde in Äther gelöst, eine geringe Menge einer unschmelzbaren organischen Verbindung abfiltriert und die Lösung im Vakuum eingedampft. Es bleibt ein braungefärbtes Öl zurück, das, wenn es mit Methylalkohol, dem etwas Essigäther beigemischt ist, gekocht wird, sich in eine krystallinische Substanz umwandelt. Diese wird zur weiteren Reinigung aus Alkohol umkrystallisiert.

Werden alle diese Operationen im Dunkeln oder bei schwacher künstlicher Beleuchtung ausgeführt, so ist das reine Präparat schön rosarot gefärbt [1]), welche Farbe sich bei Licht in eine citronengelbe umwandelt. Diese Reaktion ist sehr empfindlich. Die Farbe geht im Dunkeln (wenigstens binnen einiger Wochen) nicht wieder zurück.

---

[1]) Über die Farbe der Butadiene vergl. Stobbe, A. **349**, 341.

Die Verbindung schmilzt bei 215° (korr.). Über den Schmelzpunkt erhitzt, wandelt sie sich in das oben beschriebene Isomere um. Impft man jetzt die Schmelze mit einem Körnchen dieses Isomeren, so erstarrt sie bald, um bei fortgesetztem Erhitzen wieder bei 251° zu schmelzen. Dieselbe Umwandlung erreicht man durch Kochen der Eisessiglösung. — Es liegt hier wahrscheinlich in Analogie mit anderen Butadienen ein Fall von *cis-trans*-Isomerie vor.

0.1672 g Sbst.: 0.4772 g CO_2, 0.0732 g H_2O. — 0.3783 g Sbst.: 13.0 ccm N (17°, 751 mm).

$C_{23}H_{17}O_3N$. Ber. C 77.70, H 4.82, N 3.94.
Gef. » 77.84, » 4.90, » 3.99.

1-[*p*-Chlor-phenyl]-3.5-diphenyl-pentadien-(1.3)-on-(5),
$C_6H_5.CO.CH:C(C_6H_5).CH:CH.C_6H_4.Cl$,

ist wie das Nitroderivat darzustellen. 1 g des Diglycids wird mit 75 ccm Eisessig versetzt, 2 g Jodkalium zugegeben und die Lösung dann 15 Minuten lang gekocht. Nach einigen Stunden wird der Niederschlag abgenutscht und nach dem Waschen mit Wasser aus Benzol umkrystallisiert. Beim Abkühlen fällt die Verbindung in Gestalt weißer, zusammengefilzter Krystallnädelchen aus, deren Menge beim Verdünnen der Lösung mit etwas Alkohol sich noch weiter vermehrt. Sie schmelzen unter Zersetzung bei 263° (korr.).

0.1535 g Sbst.: 0.4525 g CO_2, 0.0653 g H_2O, 0.0156 g Cl.

$C_{23}H_{17}OCl$. Ber. C 80.09, H 4.97, Cl 10.29.
Gef. » 80.40, » 4.76, » 10.16.

Die oben erhaltene Eisessig-Mutterlauge wird mit Wasser gefällt und mit Schwefeldioxyd entfärbt. Der gelbe Niederschlag ist in Methylalkohol sehr leicht löslich. Wird die Lösung einige Minuten gekocht, so setzt sie nach und nach kleine gelblichweiße Krystalle ab, die aus Alkohol umkrystallisiert bei 190° (korr.) schmelzen. Dabei wandelt sich die Verbindung genau wie das entsprechende Nitroderivat in die höher schmelzende Modifikation um, und die geimpfte Schmelze erstarrt, um bei 263° sich wieder zu verflüssigen.

0.2065 g Sbst.: 0.6042 g CO_2, 0.0881 g H_2O, 0.0211 g Cl.

$C_{23}H_{17}OCl$. Ber. C 80.09, H 4.97, Cl 10.29.
Gef. » 79.80, » 4.77, » 10.22.

Beide Isomere sind in den gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich.

m-Nitro-*α*-oxy-benzalacetophenon,
$C_6H_5.CO.CH:C(OH).C_6H_4.NO_2$.

Als Ausgangsmaterial diente das von Sorge zuerst beschriebene *m*-Nitro-benzalacetophenon-dibromid, das durch Bromierung

von Nitro-benzalacetophenon in Chloroformlösung erhalten wird. Um dabei eine gute Ausbeute zu erzielen, muß man beachten, daß das Bromid in Chloroform ziemlich löslich ist. Beim Verdünnen der Mutterlauge mit Alkohol oder durch Abdestillieren erhält man eine neue Krystallisation.

Zur Darstellung des Diketons verfährt man am besten in folgender Weise: 50 g Dibromid werden mit 150 ccm Methylalkohol am Rückflußkühler zum Kochen erhitzt. Dann setzt man unter lebhaftem Umschütteln im Laufe von etwa 8 Minuten eine Lösung von 15 g Kaliumhydroxyd in 50 ccm Methylalkohol in kleinen Portionen hinzu. Wenn die Hälfte der Alkalilösung zugefügt ist, hat sich alles Dibromid aufgelöst. Die Reaktionsmischung ist bei richtigem Arbeiten ganz farblos; erst beim Zufügen des letzten Alkalis färbt sie sich gelb, ein Zeichen, daß die Reaktion zu Ende geführt ist. Man setzt jetzt 50 ccm konzentrierte Chlorwasserstoffsäure hinzu und kocht weitere 10 Minuten, worauf die Lösung mit Wasser gefällt wird. Der ausgeschiedene Krystallbrei wird nach dem Trocknen aus Eisessig umkrystallisiert. Ausbeute 30% der Theorie. Die Verbindung krystallisiert in blaßgelben, mikroskopischen Gruppierungen von korallenähnlicher Struktur und schmilzt bei 135°.

0.1793 g Sbst.: 0.4374 g CO_2, 0.0731 g H_2O. — 0.1729 g Sbst.: 7.7 ccm N (16°, 747 mm).

$C_{15}H_{11}O_4N$. Ber. C 66 89, H 4.12, N 5.21.
Gef. » 66.53, » 4.56, » 5.17.

Das Keton ist leicht löslich in Eisessig, Benzol und Chloroform, schwerer in Methyl- und Äthylalkohol, sehr schwer löslich in Äther und Ligroin.

Eine Alkohollösung wird von Eisenchlorid intensiv braunviolett gefärbt und von Kupferacetat gefällt.

Eine Titrierung nach Kurt Meyer[1]) zeigt innerhalb der Fehlergrenzen, daß die Verbindung ein reines Keto-enol ist.

I. 0.0529 g Sbst.: 4.45 ccm 0.08929-*n*. Natriumthiosulfat-Lösung. — II. 0.0658 g Sbst.: 5.30 ccm Thiosulfatlösung.

Gef. I 101.0, II 96.7, im Mittel 98.9% Enol.

Das Kupfersalz des Enols fällt als ein gelblichgrüner Niederschlag aus, der in Pyridin löslich ist.

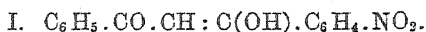
0.4489 g Sbst.: 0.0598 g CuO.

$C_{30}H_{20}O_8N_2Cu$. Ber. Cu 10.60 Gef. Cu 10.65.

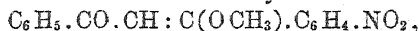
---

[1]) B. 44, 2718 [1911].

Nach der Theorie kann das Enol entweder durch Formel I oder II bezeichnet werden.

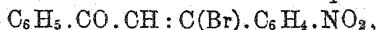
I. $C_6H_5.CO.CH:C(OH).C_6H_4.NO_2$.
II. $C_6H_5.C(OH):CH.CO.C_6H_4.NO_2$.

Daß aber nur die Formel I, die auch im Einklang mit der Bildungsweise des Ketons steht, hier in Betracht kommt, geht aus den Spaltungsprodukten bei der Oxydation hervor. Man erhält dabei *m*-Nitro-benzoesäure und Benzoyl-ameisensäure. Die Oxydation wurde in Benzollösung ausgeführt, die mit einer soda-alkalischen Lösung von Kaliumpermanganat geschüttelt wurde. Die *m*-Nitrobenzoesäure wurde zur Identifizierung in den bei 78° schmelzenden Methylester übergeführt und die Benzoyl-ameisensäure mittels der Claisenschen Reaktion nachgewiesen.

Der

Methyläther des *m*-Nitro-*α*-oxy-benzalacetophenons,
$C_6H_5.CO.CH:C(OCH_3).C_6H_4.NO_2$,

tritt als Zwischenprodukt beim Darstellen des Diketons auf [1]). Um die Verbindung zu isolieren, bricht man die Operation nach dem Alkalizusatz sofort ab, kühlt die Lösung, säuert mit Essigsäure an und fällt mit Wasser. Ein gelbliches Öl scheidet sich aus, das, mit Alkohol angerührt, nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Die Substanz wird wiederholt aus Methylalkohol umkrystallisiert und scheidet sich daraus in Gestalt langer, drahtfeiner, zusammengefilzter Nadeln vom Schmp. 91° ab, die in den Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroin sehr leicht löslich sind.

0.2029 g Sbst.: 0.5043 g CO_2, 0.0855 g H_2O. — 0.1919 g Sbst.: 8.5 ccm N (16°, 758 mm).

$C_{16}H_{13}O_4N$. Ber. C 67.82, H 4.63, N 4.94.
Gef. » 67.78, » 4.71, » 5.08.

m-Nitro-*α*-brom-benzalacetophenon,
$C_6H_5.CO.CH:C(Br).C_6H_4.NO_2$,

entsteht als erstes Reaktionsprodukt bei der Einwirkung von Alkali auf das Dibromid und wird aus diesem durch Bromwasserstoff-Abspaltung mittels milder alkalischer Reagenzien rein erhalten.

5 g Dibromid werden mit einer alkoholischen Lösung von 3.3 g krystallisiertem Natriumacetat bis zur Auflösung gekocht. Dann wird mit Wasser gefällt und das ausfallende Öl in heißem Alkohol gelöst; beim Abkühlen krystallisiert das Bromid aus. — Oder: Das Dibromid wird einige Sekunden

[1]) Vergl. Pond, Shoffstall, Am. Soc. 22, 665; Ruhemann, Watson, Soc. 85, 456.

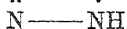
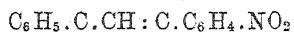
mit Pyridin gekocht. Verdünnt man die Lösung mit Alkohol, so krystallisiert nach einiger Zeit das erwähnte Bromid aus.

Schießt aus Alkohol in langen, farblosen Nadeln an, die bei 97—98° schmelzen und in Alkohol, Benzol, Eisessig und Chloroform leicht löslich sind.

0.2283 g Sbst.: 0.4566 g CO_2, 0.0636 g H_2O. — 0.3086 g Sbst.: 11.3 ccm N (15°, 757 mm). — 0.2034 g Sbst.: 0.0493 g Br.

$C_{15}H_{10}O_3NBr$. Ber. C 54.22, H 3.04, N 4.22, Br 24.07.
Gef. » 54.55, » 3.12, » 4.32, » 24.24.

3-Phenyl-5-[*m*-nitro-phenyl]-pyrazol,

$$C_6H_5.C.CH:C.C_6H_4.NO_2$$
$$N\text{——}NH$$

Bei Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Benzoyl-phenyl-oxido-äthan erhielt Widman ein Diphenyl-oxy-pyrazolin, das unter Wasserabspaltung in Diphenyl-pyrazol überging. Bei dem »Nitroglycid« ist das entsprechende Pyrazol das einzige faßbare Reaktionsprodukt.

Die Verbindung ist auch aus Hydrazinhydrat und *m*-Nitro-*α*-oxy-benzalacetophenon zu erhalten, wodurch ihre Natur als Pyrazol gegeben ist.

1. 10 g Glycid werden in kochendem Alkohol gelöst, 5 g Hydrazinhydrat zugefügt und die Lösung bis zur Sirupskonsistenz auf dem Wasserbade eingedampft. Wird der Rückstand mit Äther versetzt, so scheiden sich nach einigen Tagen weiße Krystalle ab, die zu weiterer Reinigung aus Alkohol umkrystallisiert werden. Ausbeute 4 g. Schmp. 205°. Analyse I und II.

2. 2 g Diketon und 1 g Hydrazinhydrat werden mit etwa 15 ccm Alkohol gekocht. Nach einigen Minuten ist alles in Lösung gegangen, wonach eine reichliche Krystallisation von dem Pyrazol beginnt. — Analyse III und IV.

I. 0.1572 g Sbst.: 0.3932 g CO_2, 0.0628 g H_2O. — II. 0.1318 g Sbst.: 17.1 ccm N (17°, 772 mm). — III. 0.2120 g Sbst.: 0.5306 g CO_2, 0.0895 g H_2O. — IV. 0.1612 g Sbst.: 21.3 ccm N (14°, 756 mm).

$C_{15}H_{11}O_2N_3$. Ber. C 67.90, H 4.15, N 15.85.
Gef. » 68.22, 68.28, » 4.47, 4.72, » 15.51, 15.63.

Die Verbindung zeigt schwach basische Eigenschaften. Löst sich in konzentrierter Schwefelsäure und Salzsäure, fällt aber bei Verdünnen mit Wasser wieder aus.

1-Acetyl-3-phenyl-5-[*m*-nitro-phenyl]-pyrazol.

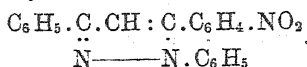
Obenerwähntes Diphenyl-pyrazol wird einige Minuten mit Essigsäureanhydrid gekocht, wonach die Lösung in Wasser gegossen wird. Es scheiden sich nach und nach weiße Krystallnädelchen aus, die aus Alkohol umkrystallisiert werden. Schmp. 156°.

0.1816 g Sbst.: 0.4445 g CO_2, 0.0725 g H_2O.

$C_{17}H_{13}O_3N_3$. Ber. C 66.45, H 4.23.

Gef. » 66.75, » 4.46.

1.3-Diphenyl-5-[*m*-nitro-phenyl]-pyrazol,

$$\begin{array}{l} C_6H_5.\underset{\cdot\cdot}{C}.CH : \underset{\cdot}{C}.C_6H_4.NO_2 \\ \quad N\text{———}N.C_6H_5 \end{array}$$

Gleiche Gewichtsteile Benzoyl-nitrophenyl-oxidoäthan oder Nitro-α-oxy-benzalacetophenon und Phenylhydrazin werden mit Eisessig übergossen und bei Zimmertemperatur aufbewahrt, bis sich alles aufgelöst hat. Dann wird mit Wasser gefällt und der entstandene Niederschlag nach dem Trocknen erst aus Eisessig, dann noch einmal aus Methylalkohol umkrystallisiert.

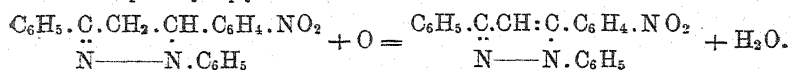
Das Pyrazol bildet gelbe, sechsseitige Prismen, die bei 131—132° schmelzen und in Alkohol und Eisessig leicht löslich sind.

0.1733 g Sbst.: 0.4718 g CO_2, 0.0711 g H_2O. — 0.2176 g Sbst.: 23.7 ccm N (20°, 738 mm).

$C_{21}H_{15}O_2N_3$. Ber. C 73.88, H 4.43, N 12.31.

Gef. » 74.24, » 4.59, » 12.32.

Dieses Pyrazol habe ich auch durch vorsichtige Oxydation des Nitro-triphenyl-pyrazolins erhalten können [1]):

$$\begin{array}{l} C_6H_5.\underset{\cdot\cdot}{C}.CH_2.\underset{\cdot}{C}H.C_6H_4.NO_2 \\ \quad N\text{———}N.C_6H_5 \end{array} + O = \begin{array}{l} C_6H_5.\underset{\cdot\cdot}{C}.CH:\underset{\cdot}{C}.C_6H_4.NO_2 \\ \quad N\text{——}N.C_6H_5 \end{array} + H_2O.$$

1.3-Diphenyl-5-[*m*-nitro-phenyl]-pyrazolin

entsteht nach Auwers und Voß [2]) durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf *m*-Nitro-benzalacetophenon und soll in braungelben Nadeln vom Schmp. 122—123° krystallisieren. Sie bemerken jedoch in einer Fußnote: »Bei einer späteren Wiederholung des Versuches wurde statt des Körpers vom Schmp. 122—123° eine rot gefärbte Verbindung erhalten, die bedeutend höher schmolz. Näher untersucht ist das Produkt noch nicht.«

Beim Wiederholen des Versuches von Auwers und Voß habe ich keine Verbindung vom Schmp. 122—123° erhalten können, sondern nur einen dunkelroten Körper vom Schmp. 149°, der das gesuchte Pyrazolin war.

Zur Darstellung werden 7 g *m*-Nitro-benzalacetophenon in siedendem Eisessig gelöst, 7 g Phenylhydrazin zugegeben und ein paar Minuten gekocht. Dann wird mit Wasser gefällt und, um den

---

[1]) Vergl. Knorr, Laubmann, B. 21, 1211 [1888].

[2]) B. 42, 4426 [1909].

Niederschlag von überschüssigem Phenylhydrazin zu befreien, mit Essigsäure-haltigem Wasser gewaschen. Löst man den getrockneten Niederschlag in heißem Eisessig und kühlt ab, so scheiden sich teils hellgelbe Krystallnadeln, teils rote Krystallbälle aus. Erhitzt man die Lösung noch einmal, so erhält man weniger von dem gelben und mehr von dem roten Körper. Der erste ist wahrscheinlich das Phenylhydrazon des Nitro-benzalacetophenons, das sich unter Einwirkung des heißen Eisessigs nach und nach in das Pyrazolin umwandelt. Wird die Lösung etwa eine Viertelstunde gekocht, so ist die Umlagerung eine quantitative.

Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, Benzol und Essigäther, etwas schwerer in Eisessig. Die Lösungen sind gelb gefärbt. — Die Lösung des Pyrazolins in konzentrierter Schwefelsäure färbt sich mit Salpetersäure oder Wasserstoffsuperoxyd erst grün, dann dunkelblau.

0.1767 g Sbst.: 0.4756 g CO_2, 0.0814 g H_2O.

$C_{21}H_{17}O_2N_3$. Ber. C 73.45, H 4.98.
Gef. » 73.40, » 5.15.

Um dieses Pyrazolin in das oben erwähnte Pyrazol überzuführen, wurden 0.5 g in Alkohol gelöst und 1 Stunde mit 1 g Silbernitrat gekocht. Nach Abfiltrieren von ausgeschiedenem metallischem Silber wurde die Lösung mit Wasser gefällt und der Niederschlag aus Eisessig umkrystallisiert. Die so erhaltene Verbindung schmilzt bei 131—132° und zeigt sich bei der Mischprobe mit dem Pyrazol identisch.

1-Phenyl-3-[*m*-nitro-phenyl]-2-oxy-3-chlor-propanon-(1), $C_6H_5.CO.CH(OH).CH(Cl).C_6H_4.NO_2$.

Das Glycid reagiert leicht mit Chlorwasserstoff; die Reindarstellung des gebildeten Chlorhydrins hat jedoch viel Arbeit gekostet und ist nur durch Auffinden einiger Lösungsmittel, die mit dem Chlorhydrin gut krystallisierende Additionsprodukte liefern, verwirklicht worden.

Zur Darstellung des Chlorhydrins wird das Benzoyl-nitrophenyl-oxidoäthan mit Kohlenstofftetrachlorid[1]) oder Eisessig übergossen, wonach trockner Chlorwasserstoff unter Kühlen mit Eiswasser und häufigem Umschütteln eingeleitet wird, bis sich alles gelöst hat. Dann wird die Lösung durch Einengen im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur schnell von dem Überschuß von Chlorwasserstoff befreit. Aus der genügend konzentrierten Lösung krystallisiert die Chlorhydrin-Additionsverbindung aus, die nach zweimaligem Umkrystallisieren ganz

[1]) Die Reaktion verläuft in reinem Kohlenstofftetrachlorid sehr langsam; um sie zu beschleunigen, setzt man am besten etwas Chloroform hinzu.

rein ist. Durch mehrtägiges Aufbewahren im Vakuumexsiccator erhält man das freie Chlorhydrin. Es bildet weiße, prismatische Krystalle, die in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich sind und bei 100—100.5° schmelzen.

0.2186 g Sbst.: 0.4743 g CO_2, 0.0811 g H_2O, 0.0254 g Cl.

$C_{15}H_{12}O_4NCl$. Ber. C 58.90, H 3.96, Cl 11.60.

Gef. » 59,17, » 4.15, » 11.62.

Das Chlorhydrin besitzt, wie erwähnt, eine große Neigung zur Bildung von Additionsverbindungen mit den verschiedensten Lösungsmitteln. Diese Doppelverbindungen sind jedoch sehr unbeständig und verwittern stark in der Luft, weshalb es sehr schwierig ist, analysenreine Substanzen zu bekommen. Die Schmelzpunkte variieren nach der Art des Erhitzens und können deshalb nicht dazu dienen, die Verbindungen zu charakterisieren. Erhitzt man langsam, so erhält man den Schmelzpunkt des reinen Chlorhydrins.

Die

Doppelverbindung mit Alkohol, $C_{15}H_{12}O_4NCl + 3 C_2H_5.OH$,

wird durch Umkrystallisieren des Chlorhydrins aus absolutem Alkohol erhalten und bildet weiße Prismen.

0.5665 g Sbst. verloren im Vakuum-Exsiccator 0.1756 g an Gewicht.

Ber. Alkohol 31.00. Gef. Alkohol 31.11.

Die

Doppelverbindung mit Eisessig, $C_{15}H_{12}O_4NCl + CH_3.COOH$,

krystallisiert beim Abkühlen einer Lösung von dem Chlorhydrin in heißem Eisessig in Gestalt langer, weißer Nädelchen.

0.3430 g verloren im Vakuum-Exsiccator 0.0560 g an Gewicht.

Ber. $C_2H_4O_2$ 16.41. Gef. $C_2H_4O_2$ 16.33.

Die

Doppelverbindung mit Kohlenstofftetrachlorid,
$C_{15}H_{12}O_4NCl + CCl_4$,

krystallisiert aus Kohlenstofftetrachlorid als prismatische Krystalle.

0.5033 g Sbst. nahmen beim Erhitzen im Trockenschrank bis 60° 0.1626 g an Gewicht ab.

Ber. CCl_4 33.48. Gef. CCl_4 32.31.

Benzoylderivate des Chlorhydrins.

Das Chlorhydrin läßt sich nach der Schotten-Baumannschen Methode leicht benzoylieren.

Zu diesem Zwecke wird das Chlorhydrin mit 10-proz. Natronlauge unter allmählichem Zusatz eines Überschusses an Benzoylchlorid geschüttelt. Die gebildete Verbindung scheidet sich in harten Krystallkuchen aus und wird zur Reinigung wiederholt aus Alkohol umkry-

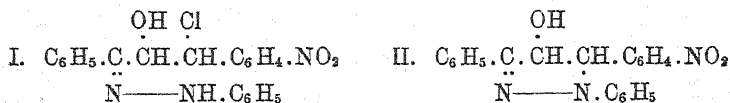
stallisiert, worin sie schwer löslich ist. Schmp. 147°. Ausbeute quantitativ.

0.1908 g Sbst.: 0.4520 g CO_2, 0.0690 g H_2O, 0.0162 g Cl.
$C_{22}H_{16}O_5NCl$. Ber. C 64.45, H 3.94, Cl 8.65.
Gef. » 64.61, » 4.05, » 8.49.

Das Chlorhydrin würde man a priori mit 2 Formeln bezeichnen können, je nachdem das Chloratom an das eine oder das andere von den Kohlenstoffatomen des ursprünglichen Oxidoringes gebunden ist. Die oben beschriebene Formel, die übrigens im Einklang mit der Regel für Chlorwasserstoff-Addition steht, ist durch folgende Reaktionen bewiesen:

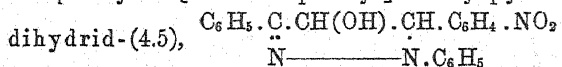
Das Chlorhydrin gibt bei vorsichtiger Behandlung mit Phenylhydrazin ein Hydrazon (I.), das Chlorwasserstoff unter Ringschließung leicht abspaltet, wobei ein Oxypyrazolin (II.) entsteht. Dieses wird in Pyridinlösung von der berechneten Menge Benzoylchlorid in ein Benzoylderivat, durch einen Überschuß an Benzoylchlorid leicht unter Wasserabspaltung in das schon beschriebene Nitro-triphenylpyrazol übergeführt.

I. $C_6H_5.C(:N.NH.C_6H_5).CH(OH).CH(Cl).C_6H_4.NO_2$

II. $C_6H_5.C.CH(OH).CH.C_6H_4.NO_2$ mit Ring: $C{:}N$ —— $N.C_6H_5$ (an CH)

Phenylhydrazon des Chlorhydrins.

4.2 g Chlorhydrin und 3.0 g Phenylhydrazin (entspr. 2 Mol.) wurden in 20 ccm Alkohol gelöst und etwa 1 Minute zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen erstarrte die Lösung zu einem Brei von Krystallnädelchen, die abfiltriert und mit etwas Alkohol gewaschen wurden. Aus der Mutterlauge schieden sich beim Stehen über Nacht hellgelbe, kubische Krystalle aus, die unter Gasentwicklung bei 104° schmolzen. Ausbeute 1.0 g.

0.1819 g Sbst.: 0.4227 g CO_2, 0.0795 g H_2O, 0.0159 g Cl.
$C_{21}H_{18}O_3N_3Cl$. Ber. C 63.70, H 4.59, Cl 8.96.
Gef. » 63.38, » 4.89, » 8.74.

1.3-Diphenyl-5-[*m*-nitro-phenyl]-4-oxy-pyrazol-dihydrid-(4.5), $C_6H_5.C.CH(OH).CH.C_6H_4.NO_2$ (Ring: $C{:}N$ —— $N.C_6H_5$),

entstand in quantitativer Ausbeute bei genügend langem Kochen des Chlorhydrins mit 2 Mol. Phenylhydrazin und war in dem oben erhaltenen Niederschlag als Hauptbestandteil zu finden. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol wurde die Verbindung in reinem Zustande erhalten. Sie bildet lange, orangefarbige Krystallnadeln. Schmp. 200°.

0.1669 g Sbst.: 0.4305 g CO_2, 0.0713 g H_2O. — 0.1510 g Sbst.: 15.0 ccm N (18°, 753 mm).

$C_{21}H_{17}O_3N_3$. Ber. C 70.16, H 4.77, N 11.70.
Gef. » 70.35, » 4.78, » 11.55.

Die Verbindung zeigt keine basischen Eigenschaften. Eine Lösung in konzentrierter Schwefelsäure wird von einer Spur Salpetersäure intensiv blau gefärbt.

O-Benzoylderivat des Oxy-pyrazolins.

1 Mol. des Oxy-pyrazolins wurde in Pyridin gelöst und unter Kühlung mit 1 Mol. Benzoylchlorid versetzt. Nach 2-stündigem Stehen wurde die Lösung in kalte, verdünnte Schwefelsäure gegossen, wobei sich ein gelber Körper ausschied, der, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 156—157° schmolz und in gelblich-weißen, verfilzten Nädelchen anschoß.

0.2100 g Sbst.: 0.5585 g CO_2, 0.0865 g H_2O.

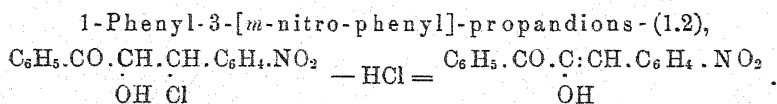
$C_{28}H_{21}O_4N_3$. Ber. C 72.54, H 4.57.
Gef. » 72.53, » 4.61.

Die Verbindung ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln ziemlich schwer löslich.

Setzte man bei obigem Versuch etwa das Doppelte der berechneten Menge Benzoylchlorid hinzu und erwärmte die Lösung eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade, so erhielt man nach dem Fällen mit Schwefelsäure und Umkrystallisieren aus Alkohol das schon beschriebene Nitro-triphenyl-pyrazol vom Schmp. 131—132°.

Aus dem Chlorhydrin kann man in zweierlei Weise Chlorwasserstoff abspalten. Mit Alkali in alkoholischer Lösung erhält man die Oxidoverbindung zurück. Erhitzt man das Chlorhydrin (am besten im Vakuum), so entsteht die Keto-Enol-Form eines α-Diketons, nämlich des

1-Phenyl-3-[*m*-nitro-phenyl]-propandions-(1.2),

$$\underset{\text{OH}\ \ \text{Cl}}{C_6H_5.CO.CH.CH.C_6H_4.NO_2} - HCl = \underset{\text{OH}}{C_6H_5.CO.C{:}CH.C_6H_4.NO_2}.$$

Um das Diketon in größerer Menge darzustellen, bringt man das Chlorhydrin in Portionen von 10 g in einen Rundkolben, leitet die Zersetzung durch vorsichtiges Erhitzen über freier Flamme am Rande des Präparates ein, verbindet den Kolben mit der Wasserstrahlpumpe und erhitzt ihn in einem Wasserbade von 80°, solange noch Chlorwasserstoff weggeht. Die Operation nimmt etwa 3—4 Stunden in Anspruch.

Der Rückstand wird aus Alkohol umkrystallisiert. Die Verbindung schießt in blaßgelben Prismen an, die bei 118° schmelzen und in den organischen Lösungsmitteln leicht löslich sind.

0.1999 g Sbst.: 0.4929 g CO_2, 0.0772 g H_2O. — 0.2211 g Sbst.: 10.5 ccm N (18°, 732 mm).

$C_{15}H_{11}O_4N$. Ber. C 66.89, H 4.12, N 5.21.
Gef. » 67.25, » 4.32, » 5.36.

Die Zersetzung des Chlorhydrins ist eine quantitative:

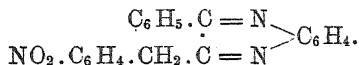
0.3753 g Chlorhydrin wurden in einem trocknen Luftstrome erhitzt und der Chlorwasserstoff in Natronlauge aufgefangen. 0.1719 g Chlorsilber wurden erhalten.

Ber. Cl 11.60. Gef. Cl 11.33.

Die Zersetzungstemperatur kann sehr scharf bestimmt werden. Sie liegt im Vakuum der Wasserstrahlpumpe (etwa 17 mm) bei 68—69°.

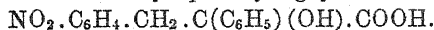
Das Reaktionsprodukt ist durch die Bildung eines Chinoxalinderivates und durch Benzil-Umlagerung als ein α-Diketon charakterisiert worden.

2-Phenyl-3-[*m*-nitro-benzyl]-chinoxalin,

$$\begin{matrix} C_6H_5.C = N \\ NO_2.C_6H_4.CH_2.C = N \end{matrix} \!\!> C_6H_4.$$

Berechnete Mengen Diketon und *o*-Phenylendiamin werden in Alkohol gelöst und einige Minuten gekocht. Die anfangs gelbe Lösung entfärbt sich rasch, und lange weiße, verfilzte Nadeln fangen an sich auszuscheiden, die beim Abkühlen der Lösung sich weiter vermehren. Sie sind nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol rein und schmelzen bei 121—122°.

0.1773 g Sbst.: 18.2 ccm N (15°, 766 mm).

$C_{21}H_{15}O_2N_3$. Ber. N 12.32. Gef. N 12.26.

m-Nitrobenzyl-phenyl-glykolsäure,
$NO_2.C_6H_4.CH_2.C(C_6H_5)(OH).COOH$.

4.5 g α-Diketon werden in etwa 10 ccm kochendem Alkohol gelöst, die Lösung mit 5 ccm 50-proz. Kalilauge versetzt und dann 1—2 Minuten gekocht, wobei ein schwarzes Öl ausfällt. Dann wird mit Wasser verdünnt und mit Essigsäure angesäuert. Eine dunkelbraune, teerähnliche Substanz scheidet sich aus. Setzt man einen Überschuß von Ammoniak hinzu und kocht, so geht die Säure in Lösung, während die schmierigen Verunreinigungen zum größten Teil ungelöst bleiben. Werden diese abfiltriert und die Mutterlauge mit Schwefelsäure gefällt, so erhält man einen schmutzig-gelben Niederschlag, der nach einigen Stunden sich in lange Nadeln umwandelt. Zu weiterer

Reinigung wird die Säure aus Methylalkohol umkrystallisiert, worin sie leicht löslich ist. Schmp. 166—167°.

0.2037 g Sbst.: 0.4720 g CO_2, 0.0856 g H_2O. — 0.2779 g Sbst.: 12.0 ccm N (18°, 762 mm).

$C_{15}H_{13}O_5N$. Ber. C 62.70, H 4.56, N 4.88.
Gef. » 63.19, » 4.70, » 5.08.

Die Untersuchung ist schon in mehreren Richtungen hin fortgesetzt worden.

Upsala, Universitätslaboratorium.

---

298. Emil Fischer und Lukas v. Mechel[1]): Zur Synthese der Phenol-glucoside.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 21. November 1916.)

Das erste künstliche Phenolglucosid erhielt A. Michael[2]) vor 37 Jahren durch Einwirkung von Acetochlorglucose (Acetochlorhydrose) auf Phenol in alkalisch-alkoholischer Lösung. Dasselbe Verfahren benutzte er für die Synthese des Helicins. Es wurde später von E. Fischer und E. F. Armstrong[3]) dadurch verbessert, daß die reine krystallisierte Acetochlorglucose in ätherischer Lösung mit festem Phenolnatrium behandelt, die hierbei entstehende Tetracetylverbindung des Glucosids isoliert und nachträglich durch Abspaltung der Acetylgruppen in das Phenolglucosid selbst verwandelt wurde. Ferner trat bald nachher an Stelle der Acetochlorglucose die von W. Königs und Knorr entdeckte, leichter zugängliche Bromverbindung. In dieser Form ist das Verfahren für die Synthese zahlreicher Phenolglucoside benutzt worden.

Die so gewonnenen Glucoside gehören sämtlich der β-Reihe an; denn sie werden durch Emulsin hydrolysiert. Für die Herstellung der α-Phenolglucoside fehlt bisher die Methode, und auch bei den β-Ver-

---

[1]) Hr. v. Mechel war bei den ersten entscheidenden Versuchen beteiligt, mußte aber im August d. J. die Arbeit unterbrechen, weil er zum schweizerischen Heeresdienst einberufen wurde. Für die Durchführung der Versuche von der Trennung der beiden Acetylverbindungen bis zur Übertragung des Verfahrens auf die aliphatischen und hydroaromatischen Alkohole habe ich die Hilfe des Hrn. Dr. Max Bergmann in Anspruch nehmen müssen, wofür ich ihm auch hier besten Dank sage. E. Fischer.

[2]) Am. 1, 307 [1879]; C. r. 89, 355 [1879].

[3]) B. 34, 2885 [1901]

bindungen läßt das eben erwähnte Verfahren manchmal in Bezug auf Ausbeute sehr zu wünschen übrig.

Wir haben deshalb versucht, das Alkali, das bei der Synthese zumal in wäßriger oder alkoholischer Lösung störend wirken kann, durch organische Basen zu ersetzen, und zunächst mit Chinolin beim gewöhnlichen Phenol einen guten Erfolg erzielt. Beim Erhitzen von Acetobromglucose mit Chinolin und einem Überschuß von trocknem Phenol auf dem Wasserbad erfolgt ziemlich rasch völlige Umsetzung, und es entsteht in reichlicher Menge Tetracetyl-phenolglucosid. Aber dieses Produkt ist ein Gemisch der längst bekannten β-Verbindung und einer isomeren, stark nach rechts drehenden Substanz. Letztere liefert nach Abspaltung der vier Acetylgruppen mittels Bariumhydroxyds ein neues Phenolglucosid, das sich von der bekannten Verbindung nicht allein durch die starke Rechtsdrehung, sondern auch durch das Verhalten gegen Fermente scharf unterscheidet; denn es wird nicht durch Emulsin, wohl aber durch Hefenextrakt (α-Glucosidase) hydrolysiert. Nach diesen Eigenschaften tragen wir kein Bedenken, die Verbindung als α-Phenolglucosid zu bezeichnen.

Die gleichzeitige Entstehung der beiden Tetracetylverbindungen aus der einheitlichen Acetobromglucose ist nicht überraschend; denn es handelt sich hier um eine Substitution am asymmetrischen Kohlenstoffatom. Dabei kann Wechsel der Konfiguration eintreten, wie man in vielen anderen Fällen beobachtet hat.

Das neue Verfahren wird bei richtiger Anwendung auf ein- und mehrwertige Phenole voraussichtlich zahlreiche neue Glucoside der α-Reihe liefern. Auch für die Bereitung einzelner β-Phenolglucoside dürfte es vorzuziehen sein. Wir haben uns ferner überzeugt, daß es übertragbar ist auf die hydroaromatischen Alkohole, z. B. das Menthol, und auf die aliphatischen Alkohole, wo als Beispiel der Methylalkohol gewählt wurde. Die Einzelheiten dieser Versuche werden aber erst später mitgeteilt werden.

In der Natur hat man die α-Glucoside bisher nicht gefunden. Nachdem sie jetzt durch die Synthese auch in der aromatischen Reihe bekannt geworden sind, scheint es uns angezeigt, sie mit Hilfe des Hefenextrakts unter den natürlichen Stoffen zu suchen.

Einwirkung von Acetobromglucose auf Phenol in Gegenwart von Chinolin.

Erwärmt man 50 g Acetobromglucose, 160 g trocknes Phenol und 19 g trocknes Chinolin (etwa 1.2 Mol), so entsteht zunächst eine schwach gelbe, klare Flüssigkeit, die sich auf dem Wasserbade allmählich stark rotbraun färbt. Nach $1^1/_2$ Stunden ist das Brom völlig

ionisiert und die Reaktion beendet. Man schüttelt nun die abgekühlte Masse mit Äther und 500 ccm *n*-Schwefelsäure zur Entfernung des Chinolins, hebt die Ätherschicht ab, wäscht nochmals mit Säure und dann mehrmals mit Wasser. Schließlich wird der Äther an der Wasserstrahlpumpe verjagt und dann im Hochvakuum (0.2—0.3 mm) der allergrößte Teil des überschüssigen Phenols aus einem Bad von 100—105° abdestilliert. Der Rückstand ist in der Kälte eine zähflüssige, klare, rotbraune Masse. Sie wird in 60 ccm heißem Alkohol gelöst. Beim Abkühlen entsteht ein dicker Krystallbrei, der nach zweistündigem Stehen in einer Kältemischung scharf abgesaugt und mit wenig eiskaltem Alkohol gewaschen wird. Ausbeute etwa 32 g. Die Mutterlauge gibt beim Versetzen mit Wasser in reichlicher Menge ein Öl, dessen Untersuchung noch nicht beendet ist.

Für die Analyse war nochmals aus heißem Alkohol umkrystallisiert und bei 76° unter vermindertem Druck getrocknet.

0.1546 g Sbst.: 0.3193 g CO_2, 0.0796 g H_2O.

$C_{20}H_{24}O_{10}$ (424.19). Ber. C 56.58, H 5.70.
Gef. » 56.33, » 5.76.

Wie schon erwähnt, ist das Präparat ein Gemisch von zwei isomeren Tetracetyl-phenolglucosiden. Infolgedessen ist der Schmelzpunkt ungenau, und aus dem spezifischen Drehungsvermögen, das in 10-prozentiger Benzollösung bei verschiedenen Präparaten zwischen +47° und +58° schwankte, ergibt sich, daß das Gemisch ungefähr aus 6 Teilen Tetracetyl-β-phenolglucosid und 4 Teilen der isomeren α-Verbindung besteht.

Die Trennung der beiden Stoffe gelingt leicht durch Krystallisation aus Tetrachlorkohlenstoff. Man löst zu dem Zweck 30 g des Gemisches in 300 ccm des warmen Lösungsmittels und kühlt auf 0°. Nach kurzer Zeit scheidet sich ein dicker Brei von Krystallen ab, deren Menge nach mehrstündigem Aufbewahren in Eis etwa 14 g beträgt. Dieses Präparat ist schon fast rein, und einmaliges Umkrystallisieren aus heißem Alkohol genügt, um ganz reines Tetracetyl-β-phenolglucosid zu erhalten.

0.1650 g Sbst.: 0.3421 g CO_2, 0.0844 g H_2O.

$C_{20}H_{24}O_{10}$ (424.19). Ber. C 56.58, H 5.70.
Gef. » 56.55, » 5.72.

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{-2.40^0 \times 3.2182}{1 \times 0.901 \times 0.2962} = -28.94^0 \text{ (in Benzol).}$$

Schmp. 127—128° (korr.). Alle diese Werte entsprechen fast genau den früher gefundenen [1]). Schließlich haben wir die Acetylverbindung durch Be-

[1]) E. Fischer und E. F. Armstrong, B. **34**, 2898 [1901].

handlung mit Baryt ebenfalls nach der früher gegebenen Vorschrift in das β-Phenolglucosid umgewandelt. Die Ausbeute war, wie früher, sehr gut. Bei dieser Gelegenheit haben wir festgestellt, daß das aus Wasser krystallisierte Glucosid 2 Mol. Wasser enthält.

0.1599 g lufttrockne Substanz verloren bei 76° und 0.4 mm über Phosphorpentoxyd 0.0197 g H_2O. — 0.1925 g eines anderen Präparates verloren 0.0240 g.

$C_{12}H_{16}O_6 + 2H_2O$ (292.16). Ber. H_2O 12.33. Gef. H_2O 12.32, 12.47.

0.1635 g getrocknete Substanz gaben 0.3365 g CO_2, 0.0933 g H_2O.

$C_{12}H_{16}O_6$ (256.13). Ber. C 56.22, H 6.30.
Gef. » 56.13, » 6.39.

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{-3.88^0 \times 4.4100}{2 \times 1.005 \times 0.1184} = -71.9^0 \text{ (in Wasser)},$$

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{-2.93^0 \times 4.0385}{2 \times 1.004 \times 0.0820} = -71.9^0.$$

Die beiden Drehungen zeigen genügende Übereinstimmung mit der früheren Bestimmung von E. Fischer und E. F. Armstrong ($[\alpha]_D = -71.0^0$), zumal wenn man die ziemlich starke Verdünnung der Lösungen berücksichtigt. Auch der Schmelzpunkt des neuen Präparates 175—176° (korr.) entsprach fast genau der früheren Angabe.

Tetracetyl-α-phenolglucosid. Es befindet sich in der Mutterlauge, die beim Auskrystallisieren der β-Verbindung aus Kohlenstofftetrachlorid entsteht. Diese wird zunächst unter vermindertem Druck auf ein Viertel eingeengt und allmählich mit Petroläther versetzt, so lange die rasch eintretende Krystallisation fortschreitet. Zum Schluß wird in einer Kältemischung abgekühlt und die farblose Krystallmasse nach einiger Zeit abgesaugt. Ausbeute 14.3 g. Diese Masse besteht zum größeren Teil aus der α-Verbindung, enthält aber noch schwankende Mengen von dem Isomeren. Um dieses zu entfernen, haben wir die Masse zweimal aus 350 ccm und dann noch zwei- bis dreimal aus je 250 ccm Alkohol durch Lösen in der Wärme und Abkühlen in einer Kältemischung umkrystallisiert, bis das Drehungsvermögen konstant blieb. Dabei ging die Menge auf 9 g zurück. Durch systematische Verarbeitung der alkoholischen Mutterlaugen läßt sich aber noch etwas mehr gewinnen.

Die lufttrockne Substanz verlor bei 76° und 0.4 mm nicht an Gewicht.

0.1749 g Sbst.: 0.3619 g CO_2, 0.0899 g H_2O. — 0.1734 g eines anderen Präparates gaben 0.3600 g CO_2, 0.0877 g H_2O.

$C_{20}H_{24}O_{10}$ (424.19). Ber. C 56.58, H 5.70.
Gef. » 56.43, 56.62, » 5.75, 5.66.

Zur optischen Untersuchung diente die Benzollösung:

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{+12.98^0 \times 2.4950}{1 \times 0.897 \times 0.2183} = +165.4^0.$$

Eine zweite Bestimmung an einem anderen Präparat ergab:

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{+12.61^0 \times 2.5786}{1 \times 0.899 \times 0.2194} = +164.9^0.$$

Die Verbindung schmilzt im Capillarrohr bei 115° (korr.), also 11° niedriger als das Isomere. Sie löst sich in kochendem Wasser recht schwer und krystallisiert beim Abkühlen bald in farblosen Nadeln. Ebenfalls in langen Nadeln erhält man sie aus heißem Alkohol, worin sie in der Hitze recht leicht, bei —20° aber schwer löslich ist. Sie löst sich ferner leicht schon in der Kälte in Aceton, Chloroform, Benzol und Eisessig, erheblich weniger in Äther und recht schwer in kaltem Ligroin.

α-Phenol-*d*-glucosid, $C_6H_{11}O_5.OC_6H_5$.

Es wird aus dem Acetylderivat ebenso dargestellt, wie die isomere Verbindung. Man schüttelt zu dem Zweck, am besten in einer Porzellanflasche, 5 g feingepulverten Acetylkörper mit einer Lösung von 15 g krystallisiertem, reinem Bariumhydroxyd in 250 ccm Wasser mehrere Stunden bei Zimmertemperatur bis zum völligen Verschwinden des Pulvers. Die klare Flüssigkeit bleibt dann 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur. Jetzt wird unter mäßiger Erwärmung mit Kohlensäure gefällt, die filtrierte Flüssigkeit unter stark vermindertem Druck bis zur beginnenden Krystallisation eingeengt und nun in die fünfzehnfache Menge heißen Alkohols eingegossen. Beim Abkühlen scheidet sich der größte Teil des Bariumacetats ab. Die filtrierte Flüssigkeit wird von neuem stark eingedampft, wieder in Alhohol eingegossen, nochmals filtriert und nun zur Trockne verdampft. Durch Umlösen des Rückstandes aus wenig heißem Wasser erhält man das α-Phenolglucosid in feinen, farblosen Nadeln. Ausbeute 2.5 g. Die Mutterlauge gibt beim Einengen noch eine zweite, viel kleinere Menge. Gesamtausbeute ungefähr 90% der Theorie.

Zur Analyse wurde nochmals aus der sechsfachen Menge warmem Wasser umkrystallisiert. Die lufttrockne Substanz enthielt 1 Mol. Wasser.

0.3850 g Sbst. (lufttrocken) verloren bei 76° unter 0.4 mm 0.0255 g an Gewicht. — 0.1601 g Sbst. verloren 0.0106 g. — 0.3102 g eines anderen Präparates verloren 0.0197 g.

$C_{12}H_{16}O_6 + H_2O$ (274.14). Ber. H_2O 6.57. Gef. H_2O 6.62, 6.62, 6.35.

0.1548 g getrocknete Sbst. gaben 0.3188 g CO_2 und 0.0867 g H_2O. — 0.1570 g eines anderen, getrockneten Präparates gaben 0.3230 g CO_2 und 0.0904 g H_2O.

$C_{12}H_{16}O_6$ (256.13). Ber. C 56.22, H 6.30.
Gef. » 56 17, 56.11, » 6.27, 6.44.

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{+6.93^0 \times 3.1198}{2 \times 1.003 \times 0.0596} = +180.8^0 \text{ (in Wasser)}.$$

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{+7.21^0 \times 3.5716}{2 \times 1.0035 \times 0.0713} = +180.0^0.$$

Eine weitere Bestimmung mit einem anderen Präparat ergab:

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{+7.27^0 \times 3.2652}{2 \times 1.0035 \times 0.0657} = +180.0^0.$$

Das trockne α-Phenolglucosid schmilzt im Capillarrohr nach geringem Sintern bei 173—174° (korr.) zu einer farblosen Flüssigkeit. Der Geschmack ist bitter, aber lange nicht so stark, wie der des β-Phenolglucosids. Aus heißem Wasser, worin es sehr leicht löslich ist, krystallisiert es in mehrere Millimeter langen, dünnen Nadeln. In heißem Alkohol ist es sehr leicht, in kaltem Alkohol aber ziemlich schwer löslich, so daß in einer 4-prozentigen Lösung bei Zimmertemperatur noch ziemlich rasch Krystallisation eintritt. Aus warmem Aceton, worin es auch ziemlich leicht löslich ist, krystallisiert es beim Erkalten in kleinen Prismen. Von warmem Äther wird es ziemlich schwer aufgenommen.

Hydrolyse der beiden Glucoside durch Salzsäure. Die drei isomeren Methylglucoside unterscheiden sich bekanntlich durch die Schnelligkeit der Hydrolyse mittels Säuren. Besonders leicht wird die γ-Verbindung angegriffen; denn sie übertrifft in dieser Hinsicht noch den Rohrzucker[1]. Aber auch α- und β-Verbindung unterscheiden sich noch deutlich; denn die letztere wird nach van Ekenstein[2] von 5-prozentiger Schwefelsäure ungefähr dreimal so rasch hydrolysiert, als das α-Methylglucosid. Wir waren deshalb darauf vorbereitet, auch bei den beiden Phenolglucosiden einen Unterschied zu finden, und haben zu dem Zweck folgende vergleichende Versuche mit den Phenolglucosiden und dem α-Methylglucosid angestellt.

Äquimolekulare Mengen wurden in etwa 3- bis 4-prozentiger Lösung mit $^n/_{10}$-Salzsäure im zugeschmolzenen Röhrchen genau unter den gleichen Bedingungen eine halbe Stunde in eine große Menge siedenden Wassers, dessen Temperatur 99.8° war, eingetaucht, dann sofort in Eiswasser gekühlt, und die Menge des Zuckers titrimetrisch mit Fehlingscher Lösung bestimmt.

0.2061 g lufttrocknes α-Phenolglucosid ($C_{12}H_{16}O_6 + H_2O$), gelöst in 5 ccm $^n/_{10}$-Salzsäure und 30 Minuten auf 100° erhitzt. 1 ccm der Lösung reduzierte dann 3.9 ccm Fehlingsche Lösung.

Mithin hydrolysiert 68% des Glucosids.

0.2157 g lufttrocknes β-Phenolglucosid ($C_{12}H_{16}O_6 + 2H_2O$), genau so behandelt wie zuvor. 1 ccm reduzierte dann 1.8 ccm Fehlingsche Lösung.

Mithin hydrolysiert 32% des Glucosids.

0.1418 g α-Methylglucosid ($C_7H_{14}O_6$), ebenso behandelt wie zuvor. 1 ccm reduzierte dann weniger als 0.25 ccm Fehlingsche Lösung.

Mithin hydrolysiert etwa 4.5% des Glucosids.

---

[1]) E. Fischer, B. 47, 1980 [1914]. [2]) R. 13, 185 [1894].

Die erhaltenen Zahlen können um einige Prozent unrichtig sein, da die Versuche, wie ersichtlich, mit kleinen Mengen Glucosid ausgeführt werden mußten. Sie genügen aber für den vorliegenden Zweck.

Wollte man eine genaue Untersuchung über die Konstante k der unimolekularen Reaktion bei verschiedenen Konzentrationen des Katalysators anstellen, so ließe sich die Menge des gebildeten Zuckers wahrscheinlich auch durch die polarimetrische Untersuchung der Flüssigkeit bestimmen, da die spezifischen Drehungen der Glucoside von der Enddrehung des Traubenzuckers weit abliegen.

Die Zahlen ergeben zunächst, daß die Phenolglucoside sehr viel leichter hydrolysiert werden als die Methylverbindung. Das dürfte zurückzuführen sein auf den negativeren Charakter des Phenyls. Wird derselbe noch mehr gesteigert, wie das bei dem Glucosid des Tribromphenols der Fall ist, so kann die Hydrolyse sogar durch Erwärmen mit verdünntem Alkali bewerkstelligt werden [1].

Viel auffälliger ist der Unterschied zwischen den beiden Phenolglucosiden, denn er liegt gerade im umgekehrten Sinne wie bei den Methylverbindungen. Im ersten Falle wird die α-Verbindung und im zweiten Falle die β-Verbindung rascher gespalten. Man ersieht daraus, daß die Hydrolyse isomerer Glucoside nicht allein durch Struktur und Konfiguration, sondern auch noch durch andere Faktoren, die uns unbekannt sind, beeinflußt wird. Wir vermuten, daß zu diesen unbekannten Faktoren besonders die Bildung von Zwischenprodukten gehört, die wir geneigt sind bei der Wirkung von Katalysatoren allgemein anzunehmen.

Verhalten der beiden Glucoside gegen Emulsin und Hefenenzym (*Bierhefen-Extrakt*). Wie schon A. Michael[2]) beobachtete, wird das von ihm entdeckte Phenolglucosid durch Emulsin hydrolysiert. Dagegen ist es indifferent gegen Hefenauszug[3]). Das neue α-Phenolglucosid verhält sich umgekehrt. Wir haben die Versuche einerseits mit käuflichem Emulsin, andererseits mit dem Extrakt einer frischen, rein kultivierten Bierhefe der hiesigen Versuchs- und Lehrbrauerei (Rasse 12) ausgeführt und zum Vergleich nochmals die β-Verbindung herangezogen.

Für die Emulsinversuche dienten einprozentige Lösungen der beiden Glucoside, wobei vom Emulsin die Hälfte des angewandten Glucosids zugesetzt wurde. Nach 20-stündigem Stehen bei 34° war das β-Glucosid nach der Bestimmung mit Fehlingscher Lösung fast vollständig gespalten. Bei der α-Verbindung war auch eine geringe Reduktion bemerkbar, aber nicht stärker als diejenige einer Kontrollösung, die mit Emulsin allein und Wasser unter den gleichen Bedingungen hergestellt und auf 34° erwärmt worden war.

---

[1]) E. Fischer und H. Strauß, B. 45, 2473 [1912].
[2]) a. a. O. [3]) E. Fischer, B. 27, 2989 [1894].

Man kann also sagen, daß das α-Glucosid von dem Emulsin nicht in merklicher Menge angegriffen wird.

Bei dem Hefenauszug benutzten wir eine zweiprozentige Lösung der beiden Glucoside und setzten auf je 10 ccm 3.5 ccm eines Hefenextraktes zu, der aus 1 Tl. sorgfältig getrockneter Hefe[1]) und 15 Tln. Wasser durch 15-stündiges Stehen bei 30° und Filtration durch Papier hergestellt war. Schon nach 4 Stunden war beim α-Glucosid mehr als die Hälfte hydrolysiert, und nach 20 Stunden wurde durch Titration der gesamte Traubenzucker gefunden. Unter denselben Bedingungen war beim β-Phenolglucosid, übereinstimmend mit den früheren Beobachtungen, keine deutliche Hydrolyse nachweisbar.

Zur bequemeren Übersicht sind nachfolgend die Eigenschaften der beiden Glucoside und ihrer Tetracetylverbindungen zusammengestellt.

	α-Phenolglucosid	β-Phenolglucosid
Nadeln aus Wasser enthalten lufttrocken	1 Mol. H_2O	2 Mol. H_2O
Schmelzpunkt	173—174° (korr.)	175—176° (korr.)
$[\alpha]_D^{20}$ (in Wasser)	+ 180°	— 71.7°
Geschmack	bitter	sehr bitter
Emulsin	nicht angegriffen	hydrolysiert
Hefenenzym	hydrolysiert	nicht angegriffen
Tetracetylverbindung: Schmelzpunkt	115°	127—128° (korr.)
Tetracetylverbindung: $[\alpha]_D^{20}$ (in Benzol)	+ 165°	— 28.9°

299. Wilhelm Wislicenus und Heinrich Elvert: Esterkondensationen mit Naphthyl-essigestern.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 27. Oktober 1916.)

Vor kurzem haben F. Mayer und F. Oppenheimer[2]) eine Arbeit über Naphthyl-essigsäuren veröffentlicht. Da wir vor längerer Zeit begonnen haben, die noch nicht dargestellten Ester dieser Säuren als Methen-Komponenten bei Ester-Kondensationen anzuwenden, so halten wir eine kurze Mitteilung über die bisherigen Ergebnisse für angezeigt.

[1]) Die Hefe war mehrmals mit Wasser sorgfältig gewaschen, dann abgesaugt, 12 Stunden auf porösem Ton an der Luft und dann einige Stunden im Hochvakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet, sorgfältig zerrieben und nochmals ins Hochvakuum gebracht. Diese Operation geht sehr rasch von statten und liefert ein recht wirksames Präparat.

[2]) B. 49, 2137 [1916].

Die Darstellung der Ester gelingt leicht auf bekannte Weise aus den beiden Methyl-naphthalinen, die zunächst in der Hitze bromiert und mit Cyankalium umgesetzt wurden. Die Nitrile wurden dann nach einem für die Darstellung von Phenyl-essigester früher angegebenen Verfahren [1]) unmittelbar verestert. Die erhaltenen Ester sind zunächst mit Ameisensäure-ester kondensiert worden. So erhält man die Formyl-naphthyl-1- und -2-essigester:

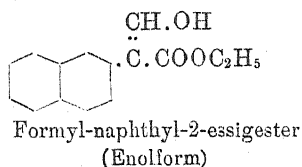
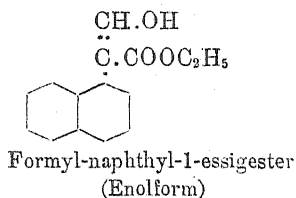
CH.OH
⁚
$C.COOC_2H_5$

$C_{10}H_7$ (Naphthyl-1)

Formyl-naphthyl-1-essigester (Enolform)

CH.OH
⁚
$.C.COOC_2H_5$

$C_{10}H_7$ (Naphthyl-2)

Formyl-naphthyl-2-essigester (Enolform)

Beide lassen sich in je zwei Formen gewinnen, von denen die α-Formen eine Eisenchlorid-Reaktion zeigen, die β-Formen nicht. Sie schließen sich in dieser Hinsicht ganz den Isomerieverhältnissen der Formyl-phenyl-essigsäure-ester [2]) an. Insbesondere gleichen sie dem Formyl-phenyl-essigsäure-methyl-ester [3]), indem wie bei diesem beide Formen feste, krystallinische Substanzen sind.

Bemerkenswert sind die Unterschiede zwischen den Derivaten der Naphthyl-1- und der Naphthyl-2-Reihe. Die α- oder Enol-Formen beider könnte man nach den sich sehr nahe liegenden Schmelzpunkten leicht mit einänder verwechseln, wenn nicht die Eisenchlorid-Reaktion deutlich verschiedene Farbtöne zeigte. Die α-Form des Formyl-naphthyl-1-essigesters gibt in alkoholischer Lösung durch Eisenchlorid eine tief rotviolette, die des Formyl-naphthyl-2-essigesters eine blauviolette Färbung. Auch die Lösungen der Kupfersalze zeigen diesen Unterschied. Bei den β-Formen macht sich ein Unterschied bemerkbar, indem die der 2-Reihe unbeständiger ist und sich etwas leichter in die entsprechende α-Form verwandelt als die β-Form des Naphthyl-1-Derivates.

Gegen Phenyl-isocyanat verhalten sich die beiden Formen des Formyl-naphthyl-1-essigesters genau so, wie es für den Formyl-phenyl-essigester beschrieben worden ist. Die α-Form gibt ein Additionsprodukt, die β-Form nicht. Freilich wurden für diese Reaktion immer Bedingungen gewählt, die eine Umlagerung von β- in α-Form möglichst hintanhielten: niedere Temperatur und Abwesenheit

[1]) A. **296**, 361 [1897]. [2]) A. **389**, 265 [1912].
[3]) C. **1900**, I, 122. Eine ausführliche Abhandlung erscheint demnächst in Lieb. Ann.

von Alkalispuren, während Michael[1]) bei seiner Untersuchung des Formyl-phenyl-essigsäure-esters die Anwesenheit von Alkali absichtlich nicht vermieden hat.

Naphthyl-1-methylbromid, $C_{10}H_7.CH_2.Br$ (1).

Es scheint vorteilhaft zu sein, die Bromierung rasch verlaufen zu lassen und nicht ganz die berechnete Menge Brom zu verwenden.

In einem Literkolben wurden 30 g 1-Methyl-naphthalin auf 230° (Innentemperatur) erhitzt und im Sonnenlicht 30 g trocknes Brom im Verlaufe von etwa 10 Minuten tropfenweise eingetragen. Das Rohprodukt wurde dann kurze Zeit mit einem trocknen Luftstrom behandelt und rasch abgekühlt. Durch zweimaliges Fraktionieren vor der Vakuumpumpe wurde etwas mehr als ein Zehntel des angewendeten 1-Methyl-naphthalins unverändert zurückgewonnen, während die Hauptfraktion (ungefähr 30 g) bei 13 mm zwischen 165° und 175° siedete[2]). Ein geringer Rest blieb im Destillationsgefäß als dunkle zersetzte Masse zurück. Beim Abkühlen in einer Kältemischung erstarrte die Hauptfraktion zu einer farblosen, etwas zähen Substanz, die mit gekühltem Petroläther zu einem Brei angerieben und abgesaugt wurde. Trotz dieser etwas verlustreichen Reinigung konnten etwa 45% der theoretischen Ausbeute an reinem Material erhalten werden.

Das Naphthyl-1-methylbromid krystallisiert aus verdünntem Alkohol oder noch besser aus niedrig siedendem Petroläther in farblosen, ansehnlichen Krystallen vom Schmp. 45—46° und beißendem Geruch.

0.2508 g Sbst.: 0.2140 g AgBr.

$C_{11}H_9Br$. Ber. Br 36.2. Gef. Br 36.3.

Naphthyl-1-acetonitril, $C_{10}H_7.CH_2.CN$ (1).

Das Naphthyl-1-acetonitril ist bereits beschrieben[3]). Wir konnten die Darstellung soweit verbessern, daß die Ausbeute bei Anwendung reinen Bromids nahezu quantitativ wurde.

In einem geräumigen weithalsigen Kolben wurden heiße Lösungen von 20 g Cyankalium in 50 g Wasser und 25 g Alkohol und von 55 g Naphthyl-1-methylbromid in 100 g Alkohol auf

---

[1]) A. **391**, 269 Anm. 2 [1912].

[2]) Schmidlin und Massini (B. **42**, 2389 [1909]) beschrieben die Substanz als farbloses Öl (Sdp. 183°, 18 mm). Ihr Präparat enthielt etwas zuviel Brom.

[3]) W. Wislicenus, Wren, B. **38**, 507 [1905].

einmal zusammengegeben. Die Reaktion verläuft stürmisch und ist in kurzer Zeit beendigt. Der noch vorhandene Alkohol wurde größtenteils abdestilliert, der Rückstand mit Wasser verdünnt und das Reaktionsprodukt mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen der Lösung und Verjagen des Äthers wurde das zurückgebliebene, hellbräunlich gefärbte Öl bei vermindertem Druck destilliert. Die Hauptmenge ging unter 13 mm Druck zwischen 183° und 187° über. Durch längeres Abkühlen kann man das Öl zum Erstarren bringen. Die Masse schmilzt bei + 5° wieder und ist bromfrei, wenn krystallisiertes Bromid als Ausgangsmaterial verwendet wurde.

Naphthyl-1-essigsäure-äthylester, $C_{10}H_7.CH_2.COOC_2H_5$ (1).

Der Ester wurde aus dem Nitril genau nach der für Phenylessigester angegebenen Weise bereitet [1]). Neben etwas Naphthyl-1-acetamid, das in Wasser und Äther unlöslich ist, wurde der Ester in sehr guter Ausbeute (über 80% der theoretischen Menge) erhalten. Er ist ein farbloses Öl, das unter 13 mm Druck bei 177—179° siedet.

0.1242 g Sbst.: 0.3565 g CO_2, 0.0743 g H_2O.

$C_{14}H_{14}O_2$. Ber. C 78.5, H 6.5.
Gef. » 78.3, » 6.7.

Darstellung des Formyl-naphthyl-1-essigesters, $C_{10}H_7.C(:CH.OH).COOC_2H_5$ (1).

42.8 g Naphthyl-1-essigester (1/5 Mol.) wurden mit 25 g Ameisensäure-äthylester (Überschuß) vermischt und zu 200 ccm absoluten Äthers gegeben, in welchem 4.6 g Natrium (1/5 At.) zu feinem Draht ausgepreßt waren. Die Reaktion setzte langsam ein, wurde nach etwa 1 Stunde so heftig, daß zeitweise gekühlt werden mußte, und war nach 2 Stunden beendigt. Das Natrium war verschwunden; bis auf einen geringen gelblichen Niederschlag war alles in Lösung gegangen. Die Flüssigkeit wurde erst mit kaltem Wasser und dann mit etwas gekühlter Natronlauge ausgeschüttelt. Die Ätherschicht hinterließ beim Verdunsten etwa 8 g eines öligen Rückstandes, dessen Untersuchung noch aussteht. Die wäßrigen, alkalisch reagierenden Auszüge wurden vereinigt, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und das abgeschiedene Öl ausgeäthert. Diese Lösung hinterließ nach dem Trocknen und Abdunsten 42 g eines gelblichen Öles, das ein Gemisch beider Formen des Formyl-naphthyl-1-essigesters war. Die Ausbeute betrug etwa 40 g, was etwas mehr als 80% der berechneten ausmacht. Beim Aufbewahren im Exsiccator

---

[1]) A. 296, 362 [1897].

beginnt das Öl zu krystallisieren. Wenn man nach einigem Stehen die Masse mit etwas Äther und Petroläther zu einem Brei verreibt, kann man durch Absaugen die Krystalle von dem flüssigen Anteil trennen. Erstere sind die β-Form in bereits ziemlich reinem Zustande, die Mutterlauge hinterläßt die noch etwas verunreinigte α-Form als Öl.

α-Form des Formyl-naphthyl-1-essigesters.

Aus dem oben erwähnten Öl kann die α-Form auf verschiedene Weise rein erhalten werden. Am einfachsten ist es, in Alkohol aufzunehmen und die Lösung zu kühlen. Es krystallisieren dann farblose, glänzende Blättchen aus, deren Schmelzpunkt bei 53—55° liegt. Sie geben starke rotviolette Eisenchlorid-Reaktion [1]). Auf Zusatz von Natriumacetat geht die Farbe in Rot über.

0.1214 g Sbst.: 0.3314 g CO_2, 0.0653 g H_2O.

$C_{15}H_{14}O_3$. Ber. C 74.4, H 5.8.
Gef. » 74.4, » 6.0.

Die α-Form bleibt als Rückstand zurück, wenn man Benzollösungen — ob von α- oder von β-Form, ist gleichgiltig — nach einigem Stehen abdunstet. Die Bereitung aus den Salzen wird später erwähnt. Im Exsiccator oder in verschlossenen Gefäßen ist diese Form monatelang beständig.

β-Form des Formyl-naphthyl-1-essigesters.

Die β-Form wird, wie oben erwähnt, aus dem Reaktionsprodukt leicht in krystallinischem Zustand erhalten. Aus warmem Benzol oder Chloroform krystallisiert sie auf Zusatz von Petroläther in sternförmig gruppierten Nädelchen. In reinem Zustand schmilzt die Substanz bei 115—118°. Durch geringe Verunreinigungen wird der Schmelzpunkt stark herabgedrückt und sinkt auch beim Aufbewahren allmählich auf 90—95° herab. Wenn man dem zum Umkrystallisieren verwendeten Chloroform einige Blasen trocknen Chlorwasserstoffs einverleibt, bekommt man in der Regel den höheren Schmelzpunkt. Diese Wirkung sehr geringer Mengen von Säuren ist schon früher [2]) in gleicher Weise beim Formyl-phenyl-essigester beobachtet worden. Neuere Mitteilungen von W. Dieckmann [3]) bestätigen diese Erscheinung und bringen eine Erklärung dafür. Durch die Wirkung

---

[1]) Der Farbenton der Eisenchlorid-Färbung unterscheidet sich deutlich von der blauvioletten Färbung, die man mit Formyl-phenyl-essigester und auch mit dem unten erwähnten Formyl-naphthyl-2-essigester erhält.

[2]) A. 389, 282 [1912]. [3]) B. 49, 2203 [1916].

der Säure wird der stark umlagernde Einfluß geringer Spuren von alkalischen Agenzien aufgehoben.

0.1915 g Sbst.: 0.5200 g CO_2, 0.1030 g H_2O. — 0.1409 g Sbst.: 0.3827 g CO_2, 0.0745 g H_2O.

$C_{15}H_{14}O_3$. Ber. C 74.4, H 5.8.
Gef. » 74.1, 74.1, » 6.0, 5.9.

Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung:

0.0802 g Sbst. in 19.5 g Benzol: Gefrierpunktserniedrigung: 0.094°.
0.1570 » » » 19.5 » » » 0.166°.

$C_{15}H_{14}O_3$. Mol.-Gew. Ber. 242. Gef. 223, 247.

Eine alkoholische Lösung des Esters gibt mit Eisenchlorid keine Färbung. Die vorher geschmolzene oder in Lösung erwärmte Substanz zeigt die tiefrotviolette Reaktion wieder, ein Zeichen, daß sich unter diesen Umständen die β- in die α-Form umwandelt.

Kupferverbindung des Formyl-naphthyl-1-essigesters.

Je 1 g der α- und der β-Form wurden in 15 g Alkohol gelöst. Zu beiden Lösungen wurden bei gewöhnlicher Temperatur sogleich 10 ccm einer kaltgesättigten wäßrigen Kupferacetatlösung hinzugefügt. Die erste Lösung wird sofort rein grün und schied binnen 10 Minuten den grünen Niederschlag der Kupferverbindung ab. Die Lösung der β-Form dagegen bleibt anfänglich grünlichblau, wie die angewendete Kupferacetatlösung. Erst nach 1 Minute schlug die Farbe in Grün um. Das Auskrystallisieren der grünen Kupferverbindung begann erst nach 12 Minuten und war erst nach 40 Minuten vollständig. Die α-Form reagiert also mit Kupferacetat sofort, die β-Verbindung offenbar erst nach der Umlagerung in α. Die Niederschläge waren in beiden Fällen gleich. Daß die Kupferverbindung zur α-Form gehört, zeigt sich darin, daß sie in alkoholischer Lösung die rotviolette Eisenchlorid-Reaktion wie diese zeigt.

Aus wenig Essigester und Alkohol krystallisiert das Salz in mikroskopisch kleinen flachen, grünen Nädelchen, die — rasch erhitzt — bei 118—120° schmelzen oder sintern, alkoholfrei aber den Schmp. 192—194° zeigen.

0.1362 g Sbst.: 0.3195 g CO_2, 0.0680 g H_2O. — 0.1216 g Sbst.: 0.2880 g CO_2, 0.0597 g H_2O, 0.0163 g CuO. — 0.3778 g Sbst.: 0.0507 g CuO.

$(C_{15}H_{13}O_3)_2Cu + C_2H_6O$. Ber. C 64.9, H 5.4, Cu 10.7.
Gef. » 64.0, 64.6, » 5.6, 5.5, » 10.7, 10.7.

Im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure läßt sich der Krystallalkohol nicht entfernen, dagegen durch vorsichtiges Erhitzen auf 80°.

0.4002 g Sbst. verloren 0.0295 g.

Gewichtsverlust. Ber. 7.7. Gef. 7.3.

Verhalten des Kalium-formyl-naphthyl-1-essigesters.

1.2 g Kalium wurden mit 4 g absolutem Alkohol und 100 ccm absolutem Äther in Lösung gebracht und 13 g Formyl-naphthyl-1-essigester in 100 ccm Äther gelöst hinzugegeben. Dabei schied sich die Kaliumverbindung als gelbliche, etwas harzige Masse ab. In Wasser löst sie sich nicht ganz klar und mit schwach alkalischer Reaktion auf. Mit Lösungen, aus denen Spuren von Äther durch einen Luftstrom vertrieben waren, und die durch nasse Filter möglichst geklärt waren, wurden einige Fällungen ausgeführt:

Fällen mit Säuren. Wird die eiskalte wäßrige Lösung in überschüsssige, etwa 30-prozentige kalte Schwefelsäure einturbiniert, so fällt sofort ein weißer flockiger Niederschlag aus. Nach dem Waschen mit Wasser und Abpressen auf Ton hatte er den Schmp. 108—110°, der nach 24-stündigem Aufbewahren im Exsiccator noch etwas gestiegen war. Eisenchlorid-Reaktion zeigte die Substanz an sich nicht, sondern erst nach dem Schmelzen, es war also die β-Form. Leitet man dagegen in die kalte Lösung des Kaliumsalzes Kohlensäure ein, so trübt sich die Flüssigkeit milchig, und in der Kälte setzen sich allmählich die blättrigen Krystalle der α-Form ab (Schmp. 51—52°, starke violettrote Eisenchlorid-Reaktion).

Fällen mit Kupfersulfat-Lösung. Das Verhalten ist durchaus gleichartig wie gegen verdünnte Schwefelsäure. Beim Einturbinieren der wäßrigen Lösung des Kaliumsalzes in überschüssige kalte Kupfersulfatlösung fällt ein weißlichgrüner Niederschlag aus, der nicht ein besonderes Kupfersalz der β-Form ist, sondern der Hauptmenge nach die freie β-Form, der etwas basisches Kupfersulfat und eine kleine Menge der gewöhnlichen (α)-Kupferverbindung beigemengt ist. Wenn man aber umgekehrt Kupfersulfatlösung in die wäßrige Lösung des Kaliumsalzes in der Kälte einturbinieren, so fällt augenblicklich die grüne normale Kupferverbindung der α-Form aus.

Fällen mit Eisenchlorid-Lösung. Ebenso wird beim Einturbinieren der wäßrigen Kaliumsalzlösung in überschüssige Eisenchloridlösung nur die β-Form als fast weißer Niederschlag in fast reinem Zustand ausgefällt, während man bei dem umgekehrten Verfahren die farbige Eisenverbindung erhält.

Dieses merkwürdige Verhalten ist dasselbe wie beim Formyl-phenyl-essigester[1]).

Verhalten der beiden Formen des Formyl-naphthyl-1-essigesters gegen Phenyl-isocyanat.

Von den beiden Formen wurden je 1.2 g mit 0.8 g Phenyl-isocyanat aus der Kahlbaumschen Fabrik in Glasröhren eingeschmolzen,

[1]) A. 389, 272, 274 [1912].

die vorher mit Salzsäure behandelt, gespült und sorgfältig getrocknet waren. Die α-Form löst sich rasch und beginnt dann langsam kleine tafelförmige Kryställchen abzuscheiden. Das Gemisch war aber noch nach 8 Tagen zum größten Teil zähflüssig. Es wurde mit Äther behandelt, die Ätherlösung mit Wasser geschüttelt, um etwa unverändertes Phenyl-isocyanat zu zerstören. Dadurch entstanden 0.15 g Diphenyl-harnstoff, der durch Filtration entfernt wurde. Die Mutterlauge hinterließ beim Verdunsten einen festen Rückstand, der aus Alkohol umkrystallisiert wurde und in diesem Zustand der Analyse zufolge ein Alkoholat des Additionsproduktes von Phenyl-isocyanat an den Formyl-α-naphthyl-essigester zu sein scheint: $C_6H_5.NH.CO.O.CH:C(C_{10}H_7).COOC_2H_5$.

Die Ausbeute betrug 1.6 g. Die Substanz bildet farblose Nädelchen. Schmp. 79—80°.

0.1088 g Sbst.: 0.2850 g CO_2, 0.0595 g H_2O. — 0.2296 g Sbst.: 7.2 ccm N (17°, 735 mm).

$C_{24}H_{25}O_5N$. Ber. C 70.8, H 6.1, N 3.4.
Gef. » 71.4, » 6.1, » 3.6.

Nach vorsichtigem Erhitzen auf 50—60° war die Substanz etwas zusammengesintert und hatte einen etwas niedrigeren, aber unscharfen Schmelzpunkt. Hierbei scheint aber der Alkohol weggegangen zu sein:

0.0908 g Sbst.: 0.2424 g CO_2, 0.0460 g H_2O.

$C_{22}H_{19}O_4N$. Ber. C 73.1, H 5.3.
Gef. » 72.8, » 5.7.

Anders verhält sich die β-Form des Formyl-naphthyl-1-essigesters, die genau wie die α-Form behandelt wurde.

Es trat keine Lösung ein, das Gemisch blieb ein Krystallbrei und veränderte sich im Laufe von 8 Tagen nicht. Beim Öffnen des Rohres machte sich unverändertes Phenyl-isocyanat durch seinen Geruch bemerkbar. Die Masse wurde mit Chloroform gelöst. Auf Zusatz von Petroläther krystallisierten 2 Drittel des angewendeten β-Esters, der unmittelbar den Schmp. 110—115°, nach dem Umkrystallisieren 118—119° zeigte, frei von Stickstoff und ohne Eisenchlorid-Reaktion — kurzum, ganz unverändert war. Von dem bei der α-Form gefundenen Additionsprodukt war nichts nachzuweisen.

Naphthyl-2-essigester, $C_{10}H_7.CH_2.COOC_2H_5$ (2).

Der Naphthyl-2-essigester wurde aus dem β-Methyl-naphthalin in gleicher Weise bereitet, wie der entsprechende 1-Ester. Die Bildung von Naphthyl-2-acetamid wird am besten vermieden, wenn man in die warme alkoholische Lösung des Cyanids einen

kräftigen Chlorwasserstoffstrom einleitet. Man erhält die Substanz zuerst als braunes Öl, das in der Kältemischung erstarrt. Man kann den Ester durch Vakuumdestillation (Sdp. 186—187° bei 14 mm) oder durch Umkrystallisieren aus Petroläther reinigen. Die letztere Lösung muß stark abgekühlt werden, um den größten Teil des reinen Esters auskrystallisieren zu lassen. Der Schmelzpunkt liegt bei 31—32°.

0.1410 g Sbst.: 0.4048 g CO_2, 0.0852 g H_2O.

$C_{14}H_{14}O_2$. Ber. C 78.5, H 6.5.

Gef. » 78.3, » 6.7.

Darstellung des Formyl-naphthyl-2-essigesters, $C_{10}H_7.C(:CH.OH).COOC_2H_5$ (2).

Die Kondensation mit Ameisensäure-ester wurde ebenso durchgeführt, wie es oben beim Naphthyl-2-essigester beschrieben wurde. Das erhaltene Rohprodukt war ein bräunliches Öl, das keine Neigung zur Krystallisation zeigte. Die Ausbeute überstieg 90 % der möglichen Menge.

Kupferverbindung des Formyl-naphthyl-2-essigesters.

Zur Reinigung des öligen Rohproduktes von Formyl-naphthyl-2-essigester eignet sich am besten die Kupferverbindung. Der ölige Ester wurde in der 5-fachen Menge Alkohol gelöst und mit einem Überschuß von wäßriger Kupferacetatlösung geschüttelt, worauf die Kupferverbindung als hellgrüner Niederschlag ausfiel. In heißem Benzol löst sich die Substanz mit brauner Farbe, auf Zusatz von Petroläther krystallisieren kleine, grüne Prismen, aus heißem Alkohol weißlichgrüne, haarfeine Nädelchen. Die letzteren scheinen Krystallalkohol zu enthalten, der aber beim Trocknen im Exsiccator leicht weggeht. Der Schmelzpunkt liegt bei 186—188°.

0.1145 g Sbst.: 0.2773 g CO_2, 0.0522 g H_2O. — 0.1589 g Sbst.: 0.3850 g CO_2, 0.0713 g H_2O, 0.0227 g CuO.

$(C_{15}H_{13}O_3)_2Cu$. Ber. C 66.0, H 4.8, Cu 11.6.

Gef. » 66.0, 66.0, » 5.1, 5.0, » 11.4.

Die alkoholische Lösung der Kupferverbindung färbt sich auf Zusatz einer Spur Eisenchlorid zuerst rot, bei weiterem Zusatz lebhaft blauviolett.

α-Form des Formyl-naphthyl-2-essigesters.

Wenn man das reine Kupfersalz in gepulvertem Zustande mit Äther und verdünnter Schwefelsäure schüttelt, so wird es langsam zersetzt. Läßt man die abgehobene und getrocknete Ätherlösung im Vakuum abdunsten, so hinterbleibt die α-Form in festem Zustand.

Durch Umkrystallisieren aus der 4-fachen Menge verdünntem Alkohol erhält man farblose, glänzende Krystallblättchen vom Schmp. 50—51°.

0.1158 g Sbst.: 0.3155 g CO_2, 0.0628 g H_2O.

$C_{15}H_{14}O_3$. Ber. C 74.4, H 5.8.
Gef. » 74.3, » 6.0.

Die alkoholische Lösung gibt lebhafte, blauviolette Eisenchlorid-Reaktion. Zusatz von wenig Natriumacetat läßt die Farbe auch hier in Rot übergehen.

β-Form des Formyl-naphthyl-2-essigesters.

Es scheint, daß die β-Form etwas unbeständiger ist als die entsprechende Form des Formyl-naphthyl-1-essigesters und sich leichter in die α-Form umwandelt. Das wird der Grund sein, warum aus dem öligen Rohprodukt die β-Form nicht auskrystallisiert. Man muß sie auf dem Umwege über die löslichen Alkalisalze darstellen. Zu diesem Zwecke wurde zu der alkoholisch-ätherischen Lösung von Kalium die molekulare Menge von reinem Formyl-naphthyl-2-essigester in der oben beschriebenen α-Form hinzugesetzt. Es schied sich dann langsam ein krystallinisches Kaliumsalz ab, das in Wasser gelöst wurde. Etwaige Spuren von Äther wurden durch einen Luftstrom möglichst rasch verjagt. Die wäßrige Lösung zeigte schwach alkalische Reaktion und trübte sich etwas.

Wenn man in diese Flüssigkeit in der Kälte Kohlensäure einleitet, scheidet sich zuerst ein fein verteiltes Öl ab, das bald erstarrt. Es ist die reine α-Form (Schmp. 49—51°, intensiv blauviolette Eisenchlorid-Reaktion).

Wird dagegen die wäßrige Lösung des Kaliumsalzes in einen Überschuß von etwa 30-proz. eiskalter Schwefelsäure einturbiniert, so bildet sich die β-Form als krystallinischer Niederschlag, der nach einigem Verweilen in der Schwefelsäure leicht abfiltriert werden kann. Er wurde aus Chloroform, das mit einigen Blasen Chlorwasserstoffgas behandelt war, durch Zusatz von Petroläther umkrystallisiert. Nädelchen vom Schmp. 86—87°.

0.1325 g Sbst.: 0.3605 g CO_2, 0.0710 g H_2O.

$C_{15}H_{14}O_3$. Ber. C 74.4, H 5.8.
Gef. » 74.2, » 6.0.

Die Molekulargewichtsbestimmung mit Phenol als Lösungsmittel ergab den einfachen Wert.

Die frische alkoholische Lösung gibt keine Eisenchlorid-Reaktion; diese tritt aber nach kurzem Stehen deutlich auf. Es kann sein, daß der im Vergleich zur β-Form des Formyl-naphthyl-1-essigesters nie-

drige Schmelzpunkt mit der rascheren Umwandlung in die α-Form zusammenhängt. Auch beim Aufbewahren eines Präparates im Exsiccator läßt sich schon nach wenigen Tagen ein starkes Sinken des Schmelzpunktes und zugleich ein Auftreten der Eisenchlorid-Reaktion beobachten.

Verhalten wäßriger Lösungen des Kalium-formyl-naphthyl-2-essigesters.

Das Verhalten gegen Kupfersulfat- und Eisenchlorid-Lösung ist das gleiche wie beim Kalium-formyl-naphthyl-1-essigester. So wurde beim Einturbinieren der Lösung in einen Überschuß von kalter, verdünnter Kupfersulfatlösung ein weißlichgrüner Niederschlag erhalten, der mit absolutem Äther behandelt wurde. Dabei blieb etwa 1 Drittel in Form von basischem Kupfersulfat unlöslich zurück. Aus der Ätherlösung krystallisierte beim Eindunsten etwa ein weiteres Drittel an normalem, grünem, zur α-Form gehörigen Kupfersalz, dessen Menge hier etwas größer war als bei dem früher geschilderten entsprechenden Versuch in der 1-Naphthyl-Reihe. Das letzte Drittel war die freie β-Form. Läßt man den gesamten Niederschlag an feuchter Luft stehen, so geht er allmählich fast ganz in das grüne normale Kupfersalz über. Beim allmählichen Eintragen von Kupfersulfatlösung in die Kaliumsalzlösung entstand dieses letztere ausschließlich.

Ganz analog ist das Verhalten zur Eisenchlorid-Lösung, das recht überraschend aussieht. Eisenchlorid zur wäßrigen Lösung des Kaliumsalzes zugeträufelt, gibt intensiv farbigen, rotvioletten Niederschlag [1]). Beim umgekehrten Zusammengeben fällt ein fast ungefärbtes Gemisch von $^1/_4$ basischer Eisenverbindungen und $^3/_4$ freier β-Form aus, welches sich beim Stehen an feuchter Luft langsam in das rotviolette Eisensalz verwandelt.

[1]) Wenn Alkali zugegen ist, ist die Farbe der Eisenverbindung nicht blauviolett, sondern rot bis rotviolett. Durch eine Spur Säure oder Eisenchlorid geht die Farbe in Blauviolett über.

300. F. Kehrmann: Über Farbstoffe der Methylenblau-Gruppe. III.: Über gemäßigte Einwirkung fetter Amine auf Phenazthioniumsalze.

(Gemeinsam mit Adrien Robert und Maurice Sandoz.)

(Eingegangen am 19. Oktober 1916.)

In zwei vorhergehenden Mitteilungen[1]) wurde gezeigt, daß nicht nur die aromatischen, sondern auch fette Amine, insbesondere Dimethylamine, auf Phenazthioniumperbromid unter Bildung von Farbstoffen der Methylenblau-Gruppe, d. h. alkyl-substituierter Thionine, einwirken.

Man kann diese Reaktion auf die Einführung eines einzigen Aminrestes beschränken, wenn man in bestimmter Weise arbeitet. Wir wollen nachstehend unsere Erfahrungen darüber beschreiben.

Einwirkung von Ammoniak auf das Perbromid des Phenazthioniums. Synthese des Thiazims von Bernthsen.

(Mit A. Robert.)

Da Ammoniak auf Thiazim (3-Amino-phenazthionium) nur äußerst langsam einwirkt, so bleibt seine substituierende Wirkung auf Phenazthioniumperbromid auch bei Anwendung eines großen Überschusses beim Monamin stehen, wenn man nur dafür Sorge trägt, daß nach beendeter Umsetzung dieser Überschuß entfernt wird.

Die Substitution verläuft in ganz gleicher Weise, wie diejenige des Phenylphenazoniums durch Ammoniak, wobei bekanntlich Aposafranin entsteht. Frisch dargestelltes, noch feuchtes Perbromid wird in kleinen Anteilen in alkoholisches Ammoniak eingetragen, wobei man durch Verreiben und Schütteln für gute Verteilung sorgt. Nach beendetem Eintragen soll noch starker Geruch nach dem Reagens vorhanden sein. Die orangefarbene Lösung, welche ihre Farbe der entstandenen Base des Thiazims verdankt, wird von dem dunkeln Niederschlag abfiltriert und in einer Schale der freiwilligen Verdunstung an der Luft überlassen. In dem Maße, als das Ammoniak verschwindet, macht die orange Farbe des Filtrats mehr und mehr der rotvioletten der Thiazimsalze Platz. Der nahezu trockene Rückstand wird zuerst mit wenig kaltem Wasser behandelt, wodurch Bromammonium entfernt wird, und das Ungelöste dann mit kleinen Mengen warmen Wassers so oft wiederholt ausgezogen, als sich der Extrakt noch deutlich violett färbt. Dann wird filtriert und mit festem Bromnatrium das Bromid

[1]) B. 49, 53 und 49, 1013 [1916].

ausgesalzen. Der geringe ungelöst gebliebene Anteil enthält neben sonstigen, in Wasser ganz unlöslichen Produkten immer etwas bromiertes Phenazthion, von welchem weiter unten noch die Rede ist.

Zur Identifizierung mit dem Bernthsen-Thiazim wurde das Chloroplatinat dargestellt und analysiert:

$(C_{12}H_9N_2SCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 23.38. Gef. Pt 23.03.

Ferner wurden die Farben-Reaktionen der freien Basen und der Sulfate mit einander verglichen und völlig identisch befunden.

Wenn man die orangefarbene filtrierte Reaktionslösung, anstatt das Ammoniak freiwillig verdunsten zu lassen, mit verdünnter Mineralsäure sofort neutralisiert, so wird dieselbe nicht rein violett, sondern grünlich-violett. Salzt man nachher, nach dem Verdunsten des Alkohols, den wäßrigen Extrakt des Rückstands mit Bromnatrium aus, so erscheint das Filtrat vom Thiazimbromid grünlich-blau gefärbt Es ist wahrscheinlich, daß diese Farbe der Gegenwart einer gewissen Menge eines mit Thiazim isomeren, in alkalischer Lösung sehr zersetzlichen Farbstoffs verdankt wird. Möglicherweise liegt hier die in *para*-Stellung zum Schwefel amidierte Verbindung, welche aus theoretischen Gründen grünlich-blau sein sollte, vor. Nachstehend die Formeln beider Amino-Derivate des Phenazthioniums, welche bei der Einwirkung von Ammoniak auf das Perbromid entstehen werden:

N, H, H.N:, Br, S — N, NH_2, S.Br

Die Bildung des ersteren ist vorstehend nachgewiesen; der blaugrüne Farbstoff soll noch untersucht werden.

Einwirkung von Dimethylamin auf Phenazthioniumperbromid

(Mit A. Robert.)

Wie früher[1]) bereits mitgeteilt worden ist, entsteht hierbei Methylenblau in reichlicher Menge, falls das Amin in genügendem Überschusse angewandt wird. Man kann jedoch die Umwandlung auf die Einführung einer Dimethylamino-Gruppe beschränken, wenn man wie folgt arbeitet. Allerdings entstehen dann gleichzeitig noch einige andere Produkte, deren Trennung und Reinigung nicht ganz leicht ist. Neben Dimethyl-thiazim-Salz konnte die Gegenwart von etwas Methylenblau, ferner von Monomethyl-thiazim und von Monobrom-phenazthion bestimmt nachgewiesen werden.

---

[1]) B. 49, 53 [1916].

Frisch dargestelltes Perbromid wird in einem Kolben mit etwas Äther durch Schütteln zerteilt, dann mit etwas Alkohol verdünnt und immer unter gutem Mischen so lange mit einer 5-prozentigen alkoholischen Dimethylamin-Lösung rasch versetzt, bis eine blauviolette Lösung entstanden ist. Dann wird sofort ein etwa vorhandener Überschuß von Dimethylamin durch Zusatz etwas verdünnter Salzsäure neutralisiert, die Lösung filtriert und mit Alkohol nachgewaschen. Das Filtrat wird mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt und so oft wiederholt mit Äther ausgeschüttelt, bis dieser farblos bleibt. Hierdurch wird Brom-phenazthion entfernt. Die violette wäßrige Lösung bleibt in einer Schale an der Luft stehen, bis Alkohol und Äther verdunstet sind, wird dann nochmals filtriert und mit gepulvertem Kaliumperchlorat[1]) gesättigt, wodurch das sehr schwer lösliche Perchlorat des Dimethyl-thiazims in Gestalt fast schwarzer Nadeln zur Ausscheidung gelangt. Nach einigen Tagen werden diese Krystalle abgesaugt und zwei- bis dreimal aus kochendem Wasser umkrystallisiert, wodurch man schließlich zentimeterlange bronzeglänzende Nadeln des reinen Salzes erhält, während in den Mutterlaugen etwas Methylenblau neben Monomethyl-Derivat verbleibt.

Das Chloroplatinat, aus dem Perchlorat und Platinchlorwasserstoff, bildet violettglänzende Krystallkörner und ist in heißem Wasser etwas löslich. Es wurde zur Analyse bei 110° getrocknet

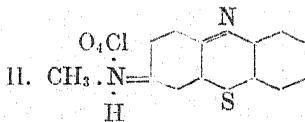
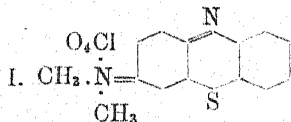
$(C_{14}H_{13}N_2SCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 21.91. Gef. Pt 21.64.

Das Perchlorat ist in kaltem Wasser wenig, ziemlich gut in siedendem löslich. Diese Lösung ist blauviolett, hingegen diejenige in konzentrierter und rauchender Schwefelsäure schmutzig olivengrün, in dünner Schicht bräunlich rosafarben.

Auf Zusatz von Eis erscheint zuerst eine homogene, reine grüne Nuance und dann die blauviolette des einsäurigen Salzes.

Es existieren also 3 Salzreihen. Dem einsäurigen Salz kommt wohl ohne Zweifel die nachstehende *para*-chinoide Formel I zu (vergl. die weiter unten mitgeteilten Resultate der optischen Untersuchung).

I. O_4Cl / $CH_3.N=$ / CH_3 (Ringsystem mit N und S)

II. O_4Cl / $CH_3.N=$ / H (Ringsystem mit N und S)

Wie bereits gesagt, findet sich in den violetten wäßrigen Mutterlaugen des beschriebenen Perchlorates neben etwas Methylenblau noch ein rotvioletter Farbstoff, der mit Monomethyl-thiazim identifiziert werden konnte. Zu seiner Reindarstellung benutzt man den

[1]) Überchlorsäure ist schwer zugänglich geworden.

Umstand, daß nach Zusatz von Natriumcarbonat bis zu stark alkalischer Reaktion dessen *para*-chinoide Base sich mit Äther ausschütteln läßt, welcher sich orangegelb färbt, während Methylenblau und das Dimethyl-Derivat als Carbonate im Wasser gelöst bleiben.

Durch Schütteln des Ätherauszugs mit etwas verdünnter Salzsäure erhält man eine wäßrige Lösung des Chlorids, die auf Zusatz einiger Tropfen starker Überchlorsäure das Perchlorat in dunkelviolettbraunen Nadeln krystallisieren läßt (Formel II). Die Farbenreaktionen dieser Verbindung sind fast dieselben, wie diejenigen des Bernthsenschen Thiazims, wie aus den Resultaten der optischen Untersuchung zu schließen ist. Die wäßrige Lösung der einsäurigen Salze ist rötlichviolett, der zweisäurigen grün und der dreisäurigen olivengrün, in dünner Schicht gelblich. Die Entstehung des Körpers erklärt sich durch eine Oxydationswirkung von Phenazthioniumperbromid auf vorher entstandenes Dimethylamino-Derivat, wodurch eine Methyl-Gruppe entfernt wird.

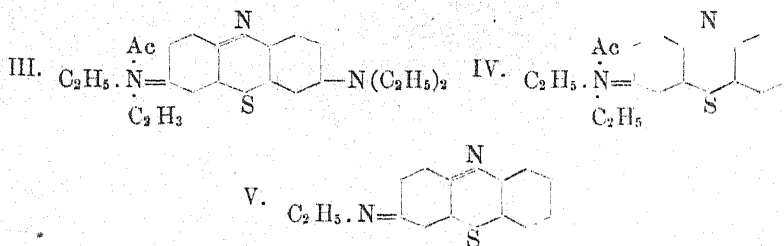
Einwirkung von Diäthylamin auf das Perbromid des Phenazthioniums.

(Mit A. Robert.)

Wenn man frisch dargestelltes, noch feuchtes Perbromid in stark überschüssiges alkoholisches Diäthylamin einträgt, so löst es sich mit intensiv grünblauer Farbe unter Bildung von Tetraäthyl-methylenblau (Formel III),

III. $C_2H_5 . \overset{Ac}{\underset{C_2H_3}{N}}=$ [Phenazthionium-Ring mit N und S] $—N(C_2H_5)_2$

IV. $C_2H_5 . \overset{Ac}{\underset{C_2H_5}{N}}=$ [Phenazthionium-Ring mit N und S]

V. $C_2H_5 . N=$ [Phenazthionium-Ring mit N und S]

wobei als Zwischenprodukt Diäthyl-thiazimsalz entsteht (Formel IV).

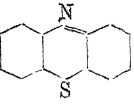
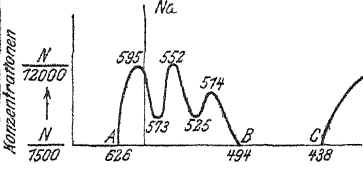
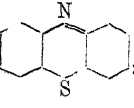
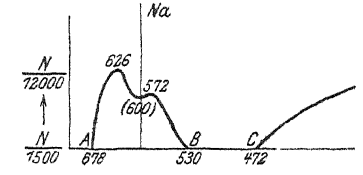
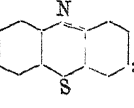
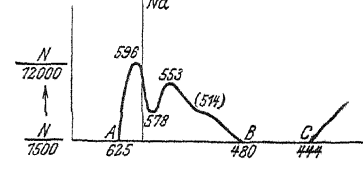
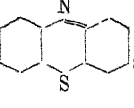
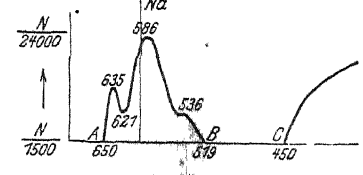
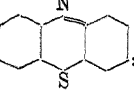
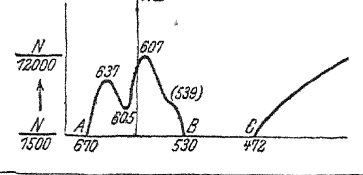
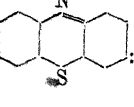
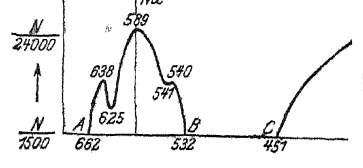
Zur Vollendung der Reaktion läßt man den Alkohol an der Luft verdunsten, zieht den Rücksland wiederholt mit heißem etwas angesäuertem Wasser aus, filtriert, extrahiert die blaue Lösung zur Entfernung von Phenazthion und dessen Brom-Derivat mit Äther, verjagt den gelösten Anteil desselben durch gelindes Erwärmen und Durchsaugen von Luft und salzt schließlich mit gepulvertem Kaliumperchlorat das in kaltem Wasser kaum lösliche Perchlorat des Farbstoffs aus. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus siedendem Wasser wird es

in Gestalt messingglänzender Nädelchen erhalten, die in kaltem Wasser wenig mit rein grünlichblauer Farbe sich lösen.

Das Chloroplatinat ist ein in Wasser unlösliches dunkelviolettes Krystallpulver.

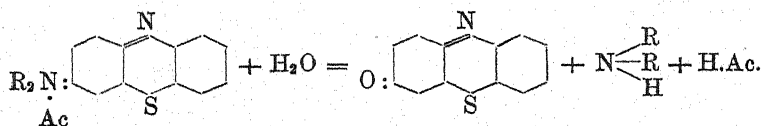
Die Verbindung wurde auf spektroskopischem Wege mit dem von Formanek gemessenen Körper identifiziert. Die schön smaragdgrüne Lösung in konzentrierter bis rauchender Schwefelsäure geht beim Verdünnen mit Eis durch blaugrün in blau über.

Bei unvollständig gebliebener Umsetzung mit Diäthylamin sind die Mutterlaugen der Krystallisation des Perchlorats aus Wasser violettblau gefärbt und enthalten mehr oder weniger beträchtliche Mengen von Diäthyl-thiazim-Perchlorat, welches durch Aussalzen und Umkrystallisieren rein erhalten werden kann. Außerdem finden sich noch merkliche Mengen von Monoäthyl-thiazim, das nach Alkalischmachen der Mutterlaugen mit Äther als Base (Formel V) ausgeschüttelt werden kann und in der beim Methyl-Derivat beschriebenen Weise als Perchlorat isoliert wurde.

Das Perchlorat des Diäthyl-thiazims bildete metallisch-violette lange Nadeln, die sich in kaltem Wasser wenig, ziemlich gut in siedendem mit fast rein blauer, unmerklich violettstichiger Farbe lösen. Die Lösung in konzentrierter bis rauchender Schwefelsäure ist schmutzig olivengrün, in dünner Schicht rötlichgelb, in 60-prozentiger Schwefelsäure rein blaugrün, in wäßriger violettblau. Es existieren demnach 3 Salzreihen, von denen die dreisäurigen *ortho*-chinoid sind.

Das Chloroplatinat, fast schwarze, schwach bronzeglänzende Körner, ist in kaltem Wasser sehr wenig, etwas mehr in siedendem löslich und wurde zur Analyse bei 110° getrocknet.

$(C_{16}H_{17}N_2SCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 20.61. Gef. Pt 20.38.

Erhitzt man die Dialkyl- oder Alkyl-aryl-Derivate des Thiazims in alkalisch-wäßriger Lösung einige Zeit zum Sieden, so färben sich die Flüssigkeiten bläulichrot, indem unter Abspaltung von Dialkylamin Phenazthion entsteht entsprechend der Gleichung:

$$\underset{Ac}{R_2\dot{N}}:C_{12}H_6\!\left\langle\begin{matrix}N\\S\end{matrix}\right\rangle + H_2O = O:C_{12}H_6\!\left\langle\begin{matrix}N\\S\end{matrix}\right\rangle + N\!\begin{matrix}R\\R\\H\end{matrix} + H.Ac.$$

Ein so dargestelltes Präparat ist mit einem durch Oxydation von Thio-diphenylamin mit $FeCl_3$ erhaltenen Produkt identifiziert worden. In dem oben erwähnten nicht näher untersuchten Brom-phenazthion ist Halogen qualitativ nachgewiesen worden.

Formeln	Sichtbares Spektrum: Absorptions-Kurve	Lage der Maxima	Ultra Violett 20000 Lage d Maxima	Bemerkungen
N, S; :NH_2 · Cl	Konzentrationen N/12000 ↑ N/1500; Na; 595, 552, 514; 573, 525; A 626, B 494, C 438	λ 595 552 514	λ 292	Losung in Alkohol unter Zusatz eines Tropfens Salzsaure
N, S; :N<H, C_6H_5 · Br	N/12000 ↑ N/1500; Na; 626, 572, (600); A 678, B 530, C 472	626 572	290	Undeutlich, Alkohol und ein Tropfen Salzsäure
N, S; :N<H, CH_3 · ClO_4	N/12000 ↑ N/1500; Na; 596, 553, (514); 578; A 625, B 480, C 444	596 553 (514)	290	Alkohol und ein Tropfen Salzsäure
N, S; :N$(CH_3)_2$ · ClO_4	N/24000 ↑ N/1500; Na; 586, 635, 536; 621; A 650, B 519, C 450	635 586 536	293	Alkohol
N, S; :N<CH_3, C_6H_5 · Br	N/12000 ↑ N/1500; Na; 607, 637, (539); 605; A 670, B 530, C 472	637 607 (539)	296	Alkohol und ein Tropfen Salzsäure
N, S; :N$(C_2H_5)_2$ · Br	N/24000 ↑ N/1500; Na; 589, 638, 540; 625, 547; A 662, B 532, C 451	589 540	293	Fluorescierende Losung. Alkohol und ein Tropfen Salzsäure

Absorptions-Spektra.

(Gemeinsam mit M. Sandoz.)

Außer den in vorstehender Mitteilung neu beschriebenen Körpern haben wir noch einige früher dargestellte Phenyl-Derivate, nämlich Phenyl-thiazim[1]) und Methyl-phenyl-thiazim[2]) in die Untersuchung einbezogen. Über die Arbeitsweise ist früher das Nötige gesagt worden. Die bisher erhaltenen Resultate, welche sich auf alkoholische Lösungen der einsäurigen Salze beziehen, sind in der vorstehenden Tabelle zusammengestellt.

Im allgemeinen ist zu sagen, daß die im Sichtbaren liegenden Banden der Monamino-Körper undeutlich und breit sind, so daß die absolute Bestimmung der Lage der Maxima ungenau ist.

Hingegen bleiben auch hier über die relativen Verhältnisse, auf welche es in erster Linie ankommt, kaum Zweifel bestehen.

Alle untersuchten Substanzen verhalten sich normal in dem Sinne, daß sich die Banden nach dem Rot verschieben, wenn Amid-Wasserstoff durch Methyl, Äthyl oder Phenyl vertreten wird, wobei der Einfluß der Radikale in der Reihenfolge Methyl, Äthyl, Phenyl größer wird.

Außer der Hauptauslöschung, welche die zwischen 480 und 680 $\mu\mu$ liegende Spektralregion betrifft, befindet sich überall eine Auslöschung im sichtbaren Violett[3]), deren Maximum, wie die photographische Aufnahme ergab, im Ultraviolett bei 290 $\mu\mu$ liegt.

Auch diese Bande verschiebt sich im allgemeinen in demselben Sinne und unter den gleichen Umständen, wie die Hauptauslöschung, ohne daß jedoch das Maximum aus dem Ultraviolett heraustritt, oder überhaupt den Platz wechselt.

Die Hauptauslöschung im Ultraviolett zeigt überall sehr annähernd das gleiche Maximum 290 $\mu\mu$. Es befindet sich an derselben Stelle bei den Diaminen, so daß sich auch hier die auf der Glasplatte befindlichen Negative sehr schön decken.

Es scheint, daß diese Art der Auslöschung im Ultraviolett allen trinuclearen Phenazthionium-Farbstoffen, welche also im Hauptskelett keine Naphthalin- oder Phenanthrenreste enthalten, gemeinsam ist. Außer der Hauptauslöschung mit dem Maximum = 290 $\mu\mu$ im Ultraviolett zeigt die spektrographische Aufnahme der Monamine in demjenigen Teile der photographischen Platte, welche das sichtbare Spektrum wiedergibt, deutlich die zwischen 480 und 680 $\mu\mu$ liegende breite Bande, die das Auge im Spektroskop nur undeutlich

---

[1]) A. 322, 39 [1902]. [2]) B. 49, 1014 [1916].

[3]) Unterschied gegenüber den Diaminen.

und verwaschen erkennt, während bei den Diaminen an derselben Stelle des Spektrums die photographische Platte so gut wie nicht reagiert. Dieses Verhalten gestattet es, auf den ersten Blick zu entscheiden, ob das Spektrogramm eines Mono- oder eines Diamins hier vorliegt

Lausanne, 15 Oktober 1916. Organ Universitätslaboratorium.

---

301 Emil Abderhalden und Ernst Wybert Berichtigung zu. Synthese von Polypeptiden, an deren Aufbau die Aminosäuren Glycin, Alanin, Leucin und Cystin beteiligt sind.

S 2455 dieses Jahrgangs ist erwähnt, daß bei der Verwandlung von Leucin in α-Brom-isocapronsäure gewöhnlich Krystallabscheidung erfolgt Sie ist als bromwasserstoffsaures Leucin aufgefaßt worden. Dabei ist uns entgangen, daß Emil Fischer und Lukas von Mechel (B. 49, 1365 [1916]) das Produkt analysiert und als Perbromid des Leucin hydrobromids angesprochen haben

---

Berichtigung

Jahrg 49, Heft 13, S 2106, 157 mm v o. lies· »α-Oxyhydrindon-diphenyl-carbaminsäureester« statt α Hydrindon-diphenyl-carbaminsäureester«

Buchdruckerei A W Schade, Berlin N, Schulzendorferstraße 26

Sitzung vom 11. Dezember 1916.

Vorsitzender: Hr. H. Wichelhaus, Präsident.

Nachdem das Protokoll der Sitzung vom 27. November genehmigt ist, setzt der Vorsitzende die Versammlung von folgenden Todesfällen aus dem Mitgliederkreise in Kenntnis:

»Am 1. Dezember starb unser Vorstandsmitglied, Geh. Reg.-Rat Dr.

WALTER HEMPEL,

emeritierter Professor der anorganischen Chemie und der anorganisch-chemischen Technologie an der Technischen Hochschule in Dresden im Alter von 65 Jahren.

Von Hrn. F. Förster, Dresden, wurde uns der folgende Nachruf zur Verfügung gestellt.

Mit Walter Hempel ist einer der hervorragendsten Vertreter der anorganischen und der technischen Chemie auf deutschen Hochschulen von uns gegangen.

Ein Schüler Bunsens, wandte er sich ganz der anorganischen Chemie zu; bei seiner hohen praktischen Veranlagung bevorzugte er bei seinen wissenschaftlichen Untersuchungen die Gebiete der technischen Anwendungen seines Faches. Am frühesten bekannt wurde er durch seine sehr einfachen und bequemen, und zugleich den von der Technik gestellten Anforderungen an Genauigkeit durchaus entsprechenden Verfahren der technischen Gasanalyse. Seine im Jahre 1877 zuerst der Öffentlichkeit übergebenen Apparate, die Gasbürette und die Gaspipette, haben in der Folgezeit Hempels Namen weit über die Grenzen unseres Vaterlandes den Chemikern vertraut gemacht. Die Weiterentwicklung seiner gasanalytischen Arbeitsweisen, die Erweiterung ihrer Genauigkeit und ihrer Anwendungsgebiete bilden den Hauptteil von Hempels wissenschaftlichem Lebenswerk; die im Jahre 1913 erschienene 4. Auflage seiner »Gasanalytischen Methoden« ent-

hält die Ergebnisse dieser Arbeiten und zeigt Hempel als anerkannten Führer auf dem ganzen Gebiete der Gasanalyse.

Sehr mannigfaltig sind seine sonstigen Arbeiten. Der Hempelsche Ofen fehlt heute wohl kaum in einem analytischen Laboratorium; Hempels Apparatur der Heizwertbestimmung von Brennmaterialien erfreut sich weiter Verbreitung. Auf dem ganzen Gebiete des technischen Feuerungswesens, zumal für die Frage der Beseitigung der Rauchplage und der Rauchschäden der Industriegase war Hempel eine der ersten Autoritäten. Für eine Reihe chemisch-technischer Prozesse hat er in systematischen Laboratoriumsversuchen die Bedingungen ihres Verlaufes festgestellt und näher begründet; seine Untersuchung über die Gewinnung des Phosphors ist ein schönes Beispiel hierfür.

Zu den der anorganischen Chemie angehörenden Untersuchungen treten allerlei chemisch-physiologische Fragen, zumal auf dem Gebiete menschlischer Ernährung, z. B. die Frage der Konservierung der Nahrungsmittel, der Gewinnung und Erhaltung keimfreier Milch u. a., die Hempel stets in eigenartiger und überaus praktischer Weise anzugreifen und zu fördern wußte.

Endlich haben ihn seine Untersuchungen über die dem Erdinnern entströmenden Gase auch mehrfach an die Probleme des Vulkanismus geführt; seine letzten Untersuchungen auf diesem Gebiete lehrten die künstliche Gewinnung des Obsidians und des Bimsteins.

Von großer Bedeutung und starkem Einfluß war Hempel auch als akademischer Lehrer. Seit 1879 lehrte er an der Hochschule seiner Vaterstadt Dresden und leitete hier ein Drittel-Jahrhundert das anorganisch-chemische Laboratorium, das er zu hoher Blüte brachte. Für seine Schüler, auch für die jüngsten Semester, stets zu sprechen, wußte er jeden für seine Arbeit auf das lebhafteste zu interessieren, ihn anzuleiten, mit einfachen Mitteln sich selbst zu helfen. In seinen Vorträgen über anorganische Experimentalchemie lehrte er gleich seinen Lehrern A. W. Hofmann und Bunsen auch die Experimentierkunst. Sehr fesselnd waren auch seine chemisch-technischen Vorlesungen, bei denen er aus jahrelanger Kenntnis mannigfacher chemischer Betriebe des In- und Auslandes schöpfen und zu höchst anregender Kritik gelangen konnte.

Viele Hunderte von jungen Chemikern hat er ausgebildet, die zeitlebens ihres begeisternden Lehrers gedenken, dessen Bild in seiner bezwingenden Frohnatur, seiner reinen Herzensgüte und seiner hochgemuten Gesinnung ihnen allen in unauslöschlicher Erinnerung bleibt.

Walter Hempel ist einer der Männer gewesen, die durch hingebende Lehrtätigkeit, durch die Pflege tiefster Wissenschaftlichkeit,

wie durch die Schärfung des praktischen Blickes von den deutschen Hochschulen aus die Blüte unserer chemischen Industrie vorbereiten und ihre Entfaltung fördern halfen.

Auch nachdem er, durch das Hervortreten eines Herzleidens genötigt, im Frühjahr 1912 in den Ruhestand getreten war, hat Hempel seine Wissenschaft in einem kleinen Privatlaboratorium mit schönen Erfolgen noch weiter gepflegt; auch hat er als Emeritus seine chemisch-technischen Vorlesungen unvermindert weiter gehalten, bis zu Beginn dieses Wintersemesters sein sich steigerndes Leiden ihm größte Schonung auferlegte. Aber auch jetzt noch blieb der Unermüdliche eifrig tätig; mitten in der Arbeit fand sein schönes begnadetes Leben sein Ende.

Wer das Glück hatte, Walter Hempel nahezustehen, weiß, daß wir in ihm nicht nur den erfolgreichen Forscher und hingebenden akademischen Lehrer, sondern einen der besten Männer verloren haben, der in seltenem Maße sich die Herzen zu gewinnen und Segen zu verbreiten gewußt hat.

Am 21. November starb der ordentliche Professor an der Münchener Technischen Hochschule

Andreas Lipp

im Alter von 62 Jahren. Die organische Chemie verdankt ihm eine Reihe von wertvollen Untersuchungen, welche besonders die Kenntnis von γ- und δ-Oxy-ketonen vermittelten. Durch Umwandlungen des zu den δ-Oxy-ketonen gehörenden Aceto-butylalkohols gelangte er zu hydrierten Vertretern der Pyridin-Gruppe, deren eigenartiges Verhalten von ihm eingehend verfolgt und trefflich gekennzeichnet wurde.

Am 2. Dezember 1916 starb im 65. Lebensjahre der Privatdozent an der Königlichen Friedrich-Wilhelms-Universität in Berlin Dr.

Wilhelm Lenz.

Über seinen Lebensgang macht Hr. H. Thoms, Steglitz, die nachstehenden Mitteilungen.

Er war am 31. August 1852 zu Culmsee bei Thorn als Sohn eines praktischen Arztes geboren und widmete sich nach seiner Schulausbildung der pharmazeutischen Laufbahn. Schon im Jahre 1876 also mit 24 Jahren, finden wir ihn als Dozenten an der akademischen Lehranstalt von Fresenius in Wiesbaden tätig, wo er 2 Jahre lang

erfolgreich wirkte, um dann eine Stelle als Korpsstabsapotheker des VII. Armeekorps in Münster i. Westf. zu übernehmen. Gleichzeitig errichtete er dort ein chemisches Untersuchungsamt, in welchem für Behörden und Private Analysen ausgeführt wurden.

Im Jahre 1885 wurde er zum Oberstabsapotheker im Königlich Preußischen Kriegsministerium ernannt und zugleich mit der Wahrnehmung der pharmazeutischen Interessen bei der Kaiserlichen Marine beauftragt. Nach 4-jähriger Tätigkeit im Kriegsministerium erhielt er die persönliche Konzession zum Betriebe einer Apotheke in Wiesbaden, die er am 1. Oktober 1897 an die Königliche Regierung zurückgab, um sich der akademischen Lehrtätigkeit zu widmen.

In vorgerückten Jahren bestand er nicht nur an der Oberrealschule in Marburg an der Lahn, sondern außerdem an dem Real-Gymnasium zu Wiesbaden die Maturitätsprüfung und siedelte im Jahre 1901 nach Leipzig über, um an dem von Geheimrat Beckmann derzeit geleiteten Institut für angewandte Chemie zunächst als Volontärassistent, dann als Vorlesungsassistent zu wirken.

Im Jahre 1904 wurde Lenz als kommissarischer Hilfsarbeiter in das Reichsgesundheitsamt berufen, welche Tätigkeit er jedoch nach kurzer Zeit wieder aufgab, um zunächst als Volontärassistent, dann als Leiter der Nahrungsmittelchemischen und Kolonialchemischen Abteilung des Pharmazeutischen Instituts der Universität Berlin in Berlin-Dahlem seine vielseitigen Kenntnisse und Erfahrungen praktisch zu verwerten.

1909 erhielt er die venia legendi von der philosophischen Fakultät der Universität Berlin und wirkte seitdem als Privatdozent für pharmazeutische Chemie. Seine Vorlesungen betrafen die Nahrungsmittelchemie, sowie die chemische Untersuchung von Blut, Harn, Kot, Magensaft u. dergl., sowie besonders auch Mikrochemie, welchen Zweig der angewandten Chemie er mit großem Erfolge förderte.

Die literarische Tätigkeit von Wilhelm Lenz war eine vielseitige. Sie betrifft das pharmazeutisch-chemische, das pharmakognostische, das nahrungsmittelchemische und besonders auch das mikrochemische Gebiet. Seine Arbeiten wurden im »Archiv der Pharmazie«, in den »Berichten der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft«, in der »Apotheker-Zeitung« veröffentlicht.

Arbeiten rein chemischen Charakters publizierte Lenz in den »Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft« und in den »Annalen der Chemie«, so über *p*-Jod-benzolsulfosäure, *p*-Fluorbenzolsulfosäure und deren Derivate, über einige Brombenzolsulfosäuren, über die Einwirkung von Chlorkalk

auf *o*-Dibrom-diazobenzol-*p*-sulfosäure, über die Reinigung des Schwefelwasserstoffgases mittels Salzsäure, über die Entzündbarkeit leicht brennbarer Stoffe durch Löschen von Kalk, über Cadinen usw. Zahlreiche Arbeiten von Lenz enthält die »Zeitschrift für analytische Chemie«, an deren Redaktion er eine zeitlang beteiligt war.

Seine letzten Arbeiten wurden von ihm gemeinsam mit Hrn. E. Beckmann ausgeführt und betreffen die Analysen verschiedener Tange, deren Wert als Futtermittel während der Kriegszeit im Kaiser-Wilhem-Institut für Chemie bestimmt wurde.

Von Lenz' Büchern sind wohl am bekanntesten geworden »Medizinisch-chemische Untersuchungen für Apotheker« und der mit G. Arends gemeinsam herausgegebene Ergänzungsband zu »Hagers Handbuch der pharmazeutischen Praxis«. Ein groß angelegtes Werk über Mikrochemie sollte Lenz nicht mehr vollenden.

Von den Mitgliedern der Gesellschaft sind auf dem Felde der Ehre gefallen:

M. Lessing, Nürnberg,
M. Bauermeister, Bernburg.«

Die Versammelten erheben sich zur Ehrung der Toten von ihren Sitzen.

Mit dem Eisernen Kreuz I. Klasse wurde ausgezeichnet Hr. Wilh. v. Garn, Dorotheenhof bei Sagan.

Als außerordentliche Mitglieder werden vorgeschlagen:

Hr. Oelbermann, G., Subbelratterstr. 308, Cöln-Ehrenfeld (durch A. Darapsky und Th. Curtius);
Frl. Rosenkranz, E., Hospitalstraße 8—10,
Hr. Dalmer, O., Schildweg 19, } Göttingen (durch A. Windaus und W. Borsche);
» Mylius, Dr. W., Abtstr. 1, Adlershof b. Berlin (durch B. Lepsius und F. Mylius);
» Szaraz, St., A.-G. Dynamitfabrik Nobel, Pozsony (durch R. Doht und O. Schleifer);
Fr. Plohn, Dr. C., Johann-Georg-Str. 22, Berlin-Halensee,
Frl. Jacobsohn, Dr. M., Grolmanstr. 34, Berlin W. } (durch E. Hoffmann und M. K. Hoffmann).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

1899. Roth, W. A. Physikalisch-chemische Übungen. 2. Auflage, Leipzig 1916.
2330. Glikin, W. Methodik der Stoffwechselanalyse. Leipzig 1916.
2331. Cederberg, I. W. Die thermodynamische Berechnung. Berlin 1916.

Für die Historische Sammlung sind von Frau Prof. Else Preuß, geb. Liebermann aus der Hinterlassenschaft ihres Vaters gestiftet worden:

15. Jahrhundertfeier der Friedrich-Wilhelm-Universität (Plakette).
16. Kgl. Technische Hochschule Berlin (Plakette).
17. Welt-Ausstellung St. Louis (Unterrichts-Ausstellung) (Plakette).
18. Welt-Ausstellung St. Louis (Plakette).
19. Haller-Medaille.
20. Hauck-Medaille.
21. Jungfleisch-Medaille.
22. Moissan-Medaille.
23. Werner-Medaille.
24. Wöhler-Medaille.

In der Sitzung wurden folgende Vorträge gehalten:

1. A. Binz: Über Diformaldehyd-sulfoxylsäure. — Vorgetragen vom Verfasser.
2. W. Asch: Der Wert der Komplexsäure-Studien im Lichte der Stereo-Hexit-Pentit-Theorie. — Vorgetragen vom Verfasser.

Der Vorsitzende: H. Wichelhaus.

Der Schriftführer: F. Mylius.

Autorenregister.

1 vor den Seitenzahlen bedeutet Band I,
2 » » » » » II.

I.

J.

K.

L.

M.

T.

Sachregister.

☞ Die einzelnen organischen Verbindungen von bekannter empirischer Formel s. im Formelregister, S. 2916 ff.

Abkürzungen:

A.	= Analyse	*m-*	= meta
akt.	= aktiv	*n-*	= normal [1])
asymm.	= asymmetrisch	*o-*	= ortho
B.	= Bildung	*p-*	= para
E.	= Eigenschaften	*ps-*	= pseudo
i-	= iso	*racem.*	= racemisch
inakt.	= inaktiv	*symm.*	= symmetrisch.

1 vor den Seitenzahlen bedeutet Band I,
2 » » » » » II.

A.

[1]) Dagegen bedeutet *N*-, daß die folgende Gruppe an Stickstoff gebunden ist; analog weist *O*- auf einen Sauerstoff-, *S*- auf einen Thio-Äther hin usw.

[Structural formula of anthracene with positions numbered 1–10: 8, 9, 1 top; 7, 2; 6, 3; 5, 10, 4 bottom]

B.

F.

L.

M.

H2
H
10
9
11
N.CH3
14
H
1
8
CH2
12
13
2
H
7
H2
3
4
CH2
5
6
OH
O
H
OH

N.

O.

P.

U.


```
        3
        CO
4 HN⌒⌒NH 2
   |     |
5 OC———NH 1
```


V.

W.

X.

Formelregister.

Erläuterung der Anordnung der Formeln
(Näheres s. diese Berichte **31**, 3381 [1898]).

I. »Chemisches Alphabet«. Die mit dem C verbundenen, anderen, häufiger vorkommenden Elemente werden in der Bruttoformel nach der Reihenfolge:

H, O, N; Cl, Br, J, F; S, P,

aufgeführt; sämtliche übrigen Elemente reihen sich daran in der alphabetischen Folge ihrer Symbole:

Ag, Al, Ar, As, Au, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, Fe, Ga, Gd, Ge, He, Hg, In, Ir, K, Kr, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Nd, Ne, Ni, Nt, Os, Pb, Pd, Pr, Pt, Ra, Rb, Rh, Ru, Sb, Sc, Se, Si, Sm, Sn, Sr, Ta, Te, Th, Ti, Tl, Tu, U, V, W, X, Y, Yb, Zn, Zr.

II. Die Anordnung der Formeln im Register richtet sich:

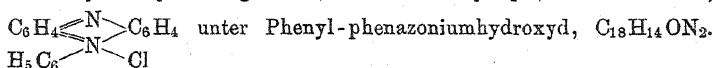
a) in erster Linie nach der Zahl der Kohlenstoffatome;
b) in zweiter Linie nach der Anzahl der neben C im Molekül vorkommenden anderen Elemente;
c) in dritter Linie nach der Art der neben C im Molekül vorhandenen Elemente im Sinne des unter I gegebenen chemischen Alphabets;
d) in vierter Linie nach der Anzahl von Atomen jedes einzelnen Elementes, das in der Verbindung außer C vorkommt.

Bei der Einreihung der einzelnen Verbindungen in das Formelregister ist der Grundsatz befolgt worden, daß jede Verbindung unter ihrer eigenen Formel registriert wird. Ausnahmen sind (vgl. B. **43**, 3715 [1910], sowie S. XXII der »Erläuterungen« zu Band I (1910/11) der »*Literatur-Register der Organischen Chemie*«) nur in folgenden Fällen gemacht worden:

1. Methyl- und Äthyl-, sowie Methyl-äthyl-ester von Säuren (Amidsäuren usw.) sind unter der Formel der betreffenden Stammsubstanz aufgeführt. Man findet deshalb z. B. unter Malonsäure, $C_3H_4O_4$, gleichzeitig auch die Angaben über Malonsäure-methyl-, -dimethyl-, -äthyl-, -diäthyl- und -methyl-äthyl-ester; d. h. die CH_3- und C_2H_5-Gruppen werden bei der Aufstellung der Bruttoformeln von Estern nicht mitgerechnet, und dementsprechend ist z. B. der Malonsäure-methyl-propyl-ester unter der Formel $C_6H_{10}O_4$ des Malonsäure-(mono-)propylesters zu suchen. — Die »Ester von Orthosäuren«

sind dagegen als Äther von Polyalkoholen angesehen und deshalb, wie alle Verbindungen dieser Art, unter der eigenen Formel aufgeführt worden, z. B. der »Orthoameisensäure-triäthylester«, $CH(OC_2H_5)_3$, unter $C_7H_{16}O_3$.

2. Salze organischer Säuren mit Metallen oder anorganischen Basen (wie Ammoniak, Hydrazin, Hydroxylamin) sind bei der betreffenden Säure, Salze primärer, sekundärer und tertiärer organischer Basen mit anorganischen Säuren bei der betreffenden Base zu suchen. Salze aus organischen Basen und organischen Säuren finden sich meist bei beiden, sonst aber bei den seltener bearbeiteten Komponenten erwähnt; Salze, die nur zur Charakterisierung neuer Basen bzw. Säuren dargestellt werden, z. B. Pikrate und Oxalate, resp. Anilin- und Pyridin-Salze, sind — falls ihre Erwähnung überhaupt geboten erschien — nur bei dem neuen Bestandteil aufgeführt. Perjodide wurden unter der eignen Formel gebracht.

3. Salze quartärer Ammonium-, Oxonium-, Sulfinium-, Jodinium-Basen usw. sind unter der Formel des entsprechenden Hydroxyds registriert, z. B. Phenyl-phenazoniumchlorid, $C_6H_4 \lessgtr \begin{matrix} N \\ N \end{matrix} > C_6H_4$ (H_5C_6, Cl am unteren N) unter Phenyl-phenazoniumhydroxyd, $C_{18}H_{14}ON_2$.
Ebenso sind die Diazoniumsalze unter der empirischen Formel der Diazoniumhydroxyde und Salze metallorganischer Radikale unter den entprechenden Hydroxyden (z. B. $CH_3.MgJ$ unter CH_4OMg, $C_6H_5.MgBr$ unter C_6H_6OMg, $(C_2H_5)_3PbCl$ unter $C_6H_{16}OPb$ usw.) zu suchen.

4. Metallderivate organischer Verbindungen wurden nur dann unter der eigenen Formel gebracht, wenn das Metall bzw. Metalloid sicher an Kohlenstoff gebunden ist, z. B. $(CH_3)_3B$, $(C_6H_5)_2Hg$, $Ag.C:C.Ag$, $\begin{matrix} C_6H_4 \\ \cdot \\ C_6H_4 \end{matrix} > CH.K$ u. dgl. Die Metallderivate des Acetessigesters, Malonesters, Acetyl-acetons usw. findet man dagegen bei diesen Verbindungen selbst.

5. Gut definierte Doppel- oder Molekular-Verbindungen von einfacher Zusammensetzung sind unter der eigenen Formel registriert, z. B. die Chinhydrone; komplizierte Stoffe dieser Art findet man dagegen unter den Formeln ihrer Komponenten. Ebenso wurden durch Addition entstandene Salze, wie z. B. das »Benzophenon-Nitrat«, nur unter der Formel der organischen Komponente aufgeführt, während verwandte Verbindungen, für welche die Auffassung als Oxonium- bzw. Sulfiniumsalze sicherer begründet erscheint, beispielsweise die Dimethyl-pyryliumsalze, unter den Formeln der betreffenden quartären Hydroxyde (s. o.) Aufnahme fanden.

☛ Verzeichnis der Abkürzungen s. S. 2855.

C_1-Gruppe.

CH_2 Methylen, Existenzfähigk. von —-Derivv.; B. bei d. Zers. von Diazoverbb., Polymerisat., Addit.-Rkk. 2 1886; Verss. zur Gewinn. von —-Derivv. aus Diaryl-diazomethanen 2 1923.

CH_4 Methan (Sumpfgas, Grubengas), Zustandsformel 1 1330; B.: bei d. Einw. von CH_3J auf Phenyl-2-benzthiazolin 1 1143; aus Al-Phenolat beim Erhitz. 1 170; bei d. Selbstredukt. von Formiaten 1 306; Einfl. auf H-Oxydatt. dch. aktiviert. Chlorat-Lsgg., Trenn. d. CO von H u. — 2 1655, 1661.

CO Kohlenoxyd (Carbonyl), B. bei d. Spalt. von Methylalkohol dch. erhitzt. Cu 1 586; photochem. B. aus Formaldehyd u. Acetaldoxim bei Ggw. von Nitriten bzw. Nitro-methan 1 1167; B.: bei d. Selbstredukt. von Formiaten 1 306; bei d. Einw. von Oxalyldihaloiden auf Phenylbenzoyl-diazomethan 2 1969; Einfl. auf H-Oxydatt. dch. aktiviert. Chlorat-Lsgg., Beseitig. (Oxydat.) dch. Chromsäure + Hg-Chromat od. K-Permanganat + Ag; Unbrauchbark. salzsaur. od. ammoniakal. Cu_2Cl_2-Lsgg. zur Absorpt. aus Gasgemischen 2 1650, 1658; antikatalyt. Wirk. auf H-Oxydatt. mitt. aktiviert. Chlorat-Lsgg. (Verh. als Kontaktgift); Nachw. u. Bestimm. mitt. d. Chlorat-Pipette 2 1663, 1665; katalyt. Oxydat. in Ggw. von kolloid. Pt, Ir u. Os 1 548; Verh.: geg. [Triphenyl-methyl]-natrium 1 614; geg. Ketene; Einw.: auf Diazo- bezw. Methylenverbb. 2 1888; auf Diphenyl-diazomethan 2 1935.

CO_2 Kohlendioxyd, s. Sachregister.

CCl_4 Tetrachlor-methan (Kohlenstoff-tetrachlorid), Hlg-Abspalt. bei d. katalyt. Redukt. 1 1068; Rk.: mit Di- u. Trisilan 1 150; mit Oxy-8-chinolin 1 18. — Verb. mit *O*-Tribenzoyl-glykose, B., E., A. 1 89, 106.

CS_2 Kohlenstoffdisulfid (Schwefelkohlenstoff), B. bei d. Zers. gemischt. Xanthogensäure-anhydride 1 1026; Nachw. von Krystall-— 2 1948; Verwend. von Phenylhydrazin zur Absorpt. d. — im Leuchtgas 1 1442; Wirk. als Katalysator-Gift bei Reduktt.: mit kolloid. Pd + H 1 1066; mit Ni + H 2 1868, 1877; Einfl. auf d. N-Abspalt. aus aliphat. Diazoverbb. 2 1908; Einw. von — u. — + Anilin auf Diphenyl-diazomethan 2 1930, 1937; Einw. auf Di-*p*-tolyl-diazomethan 2 1925; Verwend.: zum Nachw. von H u. SiH_4 im Disilan 1 150; zur Unterscheid. von stabil. u. metastabil. Kautschuk 1 1200, vgl. 1 1390.

— 1 II —

CHN Ameisensäurenitril bzw. Carbonyl-imid (Cyanwasserstoff, Blausäure), B.: bei d. Einw. von Hg-Cyanid auf Salze u. Estersalze d. Thio-schwefelsäure 1 951; bei d. Oxydat. von Reineckeschem Salz (K-Tetrarhodanato-diammin-chromiat) mit H_2O_2 2 1542; bakteriell. B. aus Formaldoxim, Vork. in Pepton-Kulturen von Cholera-Vibrionen 1 1151, 1155; Wirk. als Kontaktgift auf Ni-Katalysatoren 2 1868, 1872, 1876; Darst. von Oxy-nitrilen aus Aldehyden u. K-Cyanid + schweflig. Säure bzw. Salmiak in äther. Lsg. 1 1383; Rk.: mit Acetaldehyd u. α-Amino-propionitril 1 1045; mit Aldehyd-Ammoniak 1 1047; mit Aceton + NH_3 1 1134; Rkk. d. — bzw. d. Alkalisalze: mit Hexamethylen-tetramin

1 1041; mit Brom-2-benzylbromid **2** 2289; mit Nitro-3-benzylchlorid **2** 2280; mit [Brom-methyl]-1- u. -2-naphthalin **2** 2139; mit Betorcinol-methyläther (+ $AlCl_3$) **2** 2591; mit [Oxalsäure-äthylester-chlorid]-[(di-chlor-2.4-phenyl)-hydrazon] (Umwandl. von Acet- in Cyan-essigester-Derivv.) **2** 2179, 2185; Verh. geg. Dibrom-5.5-barbitursäure **1** 636. — *Salze*, Synth. aus Carbonaten, Kohle u. Stickstoff im elektr. Druckofen **2** 2292. — *Cu-Salz*, Unterscheid. d. Anthrachinon-diazoniumsalze-1 u. -2 mitt. d. Sandmeyerschen Rk. **2** 2681. — *Hg-Salz*, Einw. auf Salze u. Estersalze d. Thio-schwefelsäure **1** 949.

$CHCl_3$ Trichlor-methan (Chloroform), Einfl.: auf d. katalyt. Wirk. von Ni **1** 55; auf d. Umlager.-Geschwindigk. von *keto*-Acetyl-dibenzoyl-methan **2** 2208; Rk. mit Disilan **1** 150; Umwandll. d. hydroaromat. Ketone aus Phenolen u. — **2** 2389; Verwend. zur Trenn. d. Dihydrochloride aus Natur-Kautschuk u. primär vulkanisiert. Kautschuk bezw. »Vulkanisat« **1** 1199; **1** 1392. — Verbb. mit Methyl-10-phenyl-9-acridiniumsalzen, B., E., A., Umwandll. **2** 2172. — Verb. mit Dehydro-[nor-coralydin], B., E. **1** 373.

$CHBr_3$ Tribrom-methan (Bromoform), B. bei d. Einw. von NH_3 auf Dibrom-5.5-barbitursäuren **1** 637, 641, 646.

CHJ_3 Trijod-methan (Jodoform), Halogen-Abspalt. bei d. katalyt. Redukt. **1** 1068.

CH_2O Ameisensäurealdehyd (Formaldehyd), Photochem. B. aus Nitro-methan **1** 1161, 1163; B. aus Methylalkohol u. erhitzt. Cu, Spalt. in CO u. Wasserstoff, Polymerisat. zu Ameisensäure-methylester (Polem.) **1** 586; B. aus β,β,β-Triphenyl-äthylalkohol **1** 611; Abspalt.: aus [(Dimethyl-amino)-4-phenyl]-[methyl-3'-(dimethyl-amino)-6'-phenyl]-carbinol **1** 700; aus Dimethyl-4.5-phenyl-2-oxy-5-[*ps*-imidazol-5] **2** 1712, 1718; aus Kodein-oxyd u. dess. Sulfonsäure **2** 1722; B.: bei d. Selbstredukt. von Formiaten **1** 303; bei Einw. von Acetanhydrid auf *N*,*N'*-Methylen-di-anthranilsäure **1** 524. — Photochem. Verh. von Nitriten, Nitro-methan u. Acetaldoxim bei Ggw. von — **1** 1167, 1171; Rk. mit [Triphenyl-methyl]-natrium **1** 610; Verwend. von gasförmig. — bei d. Synth. von Alkoholen aus R.MgHlg **2** 2674; Oxydat.-Wirk. auf *tert.* Amino-benzylalkohole **1** 691, 695; Rk. mit Kairolin u. Verwend. zu dess. Trenn. vom [γ-(Dimethyl-amino)-*n*-propyl]-benzol **1** 502; Einfl. d. *o*-Substitut. auf d. Rk. mit *N*-Dimethyl-anilinen u. Kairolinen, sowie d. Oxydat. von $CH_2(OH)$-Gruppen dch. — **1** 1102; Rk. von — bzw. »Trioxymethylen« mit *N*-Dimethyl-*o*-toluidin (+ $ZnCl_2$) **2** 2608; Rk.: mit Methyl-1-thallin **2** 2662; mit Dihydro-indol-Jodalkylaten **2** 2616; mit Methyl-3-bis-[N^{α}-methyl-hydrazino]-6.4'-[diphenyl-methan] **2** 2604 Anm. 2; mit Diaceton-alkamin (Polem.) **1** 250; mit *S*-[Amino-2-brom-3-anthrachinonyl-1]-[thio-*p*-kresol] **2** 2155, 2163; mit Azi-butanon **1** 158, 160; mit [Methyl-1-dioxo-2.3-chlor-5-hydrinden]-oxim-2 **1** 1275; Hydrolyse d. Caseins in Ggw. von — **1** 376; Theorie d. Diastase-Wirk., — als Diastase-Modell, B. u. Rkk. d. Verb. mit H_2O_2, Einw. auf Stärke **2** 2311; Verh. bei d. Methoden zur Diastase-Bestimm., Einfl. auf d. analyt. Rkk. d. Stärke u. d. Glykogens **2** 2313; Verwend. zur Trenn. d. Redukt.-Prodd. d. *N*-Dimethyl-[dihydro-2.3-indoliumchlorids] **1** 1283.

C_2-Gruppe.

auf Diazo-essigester **2** 1978, 1992; auf Phenyl-benzoyl-diazomethan: Verh. geg. Acenaphthenchinon-diazid **2** 1969, 1971; Rk. mit Bis-[dimethyl-amino]- u. Bis-[methyl-cyan-amino]-3.6-xanthen **1** 997.

$C_2O_2Br_2$ Oxalsäure-dibromid (Oxalylbromid), Einw.: auf Diazomethan **2** 1975; auf [Diphenylen-2.2′]-diazomethan **2** 1955, 1960; auf Phenyl-benzoyl-diazomethan; Verh. geg. Acenaphthenchinon-diazid **2** 1969, 1972.

2 III

$C_2HO_2Cl_3$ Trichlor-essigsäure, Verh. d. Fluorenon-carbonsäure-1 u. *allo*-Chrysoketon-carbonsäure-10 in — **1** 230; Einfl. auf d. N-Abspalt. aus aliphat. Diazoverbb. **2** 1898; Halogen-Abspalt. bei d. katalyt. Redukt. **1** 1068.

C_2HO_3Cl Oxalsäure-(halb)chlorid. — Äthylester, Einw.: auf Phenyl-benzoyl-diazomethan **2** 1970; auf Phenyl-diazomethan-*o*-carbonsäureester **2** 1974; auf Diazo-essigester **2** 1979, 1992.

$C_2H_2ON_2$ [Oxdiazol-1.2.3] (Furodiazol), Polem. zur Auffass. d. »Diazo-anhydride« von Wolff als —-Derivv. **2** 1891; **2** 1980.

$C_2H_2OCl_2$ Chlor-acetylchlorid, Rk.: mit *o*-Kresol u. *symm.* *m*-Xylenol **1** 812, 816; mit Glycyl-glycin **1** 563; mit *N*,*N*′-Di-*l*-leucyl-*l*-cystin **2** 2467.

$C_2H_2O_2N_2$ [Azi-methan]-carbonsäure-3 (Diazo-essigsäure). — Methylester, B. aus u. Überf. in Benzoyl-[diazo-essigester], Einw. von Säurechloriden **2** 1978, 1985; E., Beziehh. zwisch. Rk.-Fähigk. u. Farbe, N-Abspalt. dch. Säuren u. in d. Wärme **2** 1898, 1912; Aufleucht. beim Verpuff. **2** 1935. — Äthylester, Darst., Farbe, Redukt., Einw. von Säurechloriden, Konstitut. **2** 1885, 1896; E., Beziehh. zwisch. Farbe u. Rk.-Fähigk., N-Abspalt. dch. Säuren u. in d. Wärme **2** 1898, 1912; Verh. beim Erhitz., Vergl. d. Rk.-Fähigk. von — u. Diphenyl-diazomethan **2** 1929, 1935; Verh. geg. H_2S **2** 1920; Einw. von Säurechloriden; Konstitut. **2** 1978, 1982; Vergl. d. Einw. von Säurechloriden auf —, Phenyl-diazomethan, dess. *o*-Carbonsäureester u. Diphenyl-diazomethan **2** 1973; katalyt. Zers. von —-Derivv. u. Umwandl. in Ketene **2** 2522.

$C_2H_2O_2Cl_2$ Dichlor-essigsäure, Einfl. auf d. N-Abspalt. aus aliphat. Diazoverbb. **2** 1898; Halogen-Abspalt. bei d. katalyt. Redukt. **1** 1068. — Verb. mit Nitro-2-methoxy-2′-stilben-carbonsäure-4, B., E., A. **2** 2432.

$C_2H_2O_2Br_2$ Dibrom-essigsäure. — Äthylester, Halogen-Abspalt. bei d. katalyt. Redukt. **1** 1068.

$C_2H_2O_3S_5$ Schwefligsäure-[thion-thiol-kohlensäure]-*S*-anhydrid (Schwefligsäure-xanthogensäure-anhydrid), B., E., A. d. Dimethyl- u. Diäthylesters, Einw. von Anilin auf d. Diäthylester **1** 1027.

$C_2H_2O_4N_2$ Diimid-dicarbonsäure (Azo-ameisensäure, »Azo-dicarbonsäure«). — Diäthylester, Rk.: mit Diphenyl-diazomethan **2** 1929; mit [Diphenylen-2.2′]-diazomethan; Verh. geg. Diazo-malonester **2** 1961, 1965.

$C_2H_2N_2S$ [Thio-diazol-1.2.3], B. von Derivv. bei d. Einw. von H_2S auf Phenyl-benzoyl-diazomethan u. d. »Diazoanhydride« von Wolff **2** 1890; **2** 1919; **2** 1981.

C_2H_3OCl Methan-[carbonsäure-chlorid] (Acetylchlorid), B. aus Schwefligsäure-essigsäure-anhydrid u. $SOCl_2$ **1** 1026; Einfl. auf d. Umlager.-Geschwindigk. von *keto*-Acetyl-dibenzoyl-methan (Polem.) **2** 2206; Einw.: auf d. MgBr-Deriv. d. Diindolyls-2.2' **2** 2040, 2046; auf Phenyl-benzoyl-diazomethan **2** 1970; auf Diazo-essigester **2** 1978, 1985; auf K-Äthyl-xanthogenat **1** 1028; auf Sulfuryl-indoxyl **1** 1409, 1413.

$C_2H_3O_2N_5$ [Pentazolyl-1]-essigsäure (Pentazido-essigsäure), Chem. Natur d. »—« u. ihr. Derivv. (Polem.) **1** 489.

$C_2H_3O_2Cl$ Chlor-essigsäure, Einfl. auf d. N-Abspalt. aus aliphat. Diazo-verbb. **2** 1898; Lichtspalt. in Benzol u. Äther, Einw. von Röntgen-Strahlen **1** 1366; Halogen-Abspalt. bei d. katalyt. Redukt. **1** 1068; Rk. mit *o*-, *m*- u. *p*-Phenylendiamin **1** 485. — Äthylester, B. aus Diazo-essigester u. Säurechloriden, E **2** 1978, 1982.

$C_2H_3O_2Cl_3$ α,β-Dioxy-β,β,β-trichlor-äthan (Trichlor-äthyliden-glykol, Chloral-Hydrat), Halogen-Abspalt. bei d. katalyt. Redukt. **1** 1068.

$C_2H_3O_2Br$ Brom-essigsäure, Lichtspalt. in Benzol **1** 1371; Halogen-Abspalt. bei d. katalyt. Redukt. **1** 1068. — Methylester, B. aus Diazo-essigester u. Säurebromiden **2** 1986, 1990. — Äthylester, Kondensat. d. Zn-Deriv. mit Chlor-4-acetophenon **1** 1271.

$C_2H_3O_2J$ Jod-essigsäure, Reinig. **2** 2456.

$C_2H_3O_4N$ Ammoniak-(Imino-)dicarbonsäure. — Diäthylester, B. aus [Fluorenon-hydrazon]-*N*,*N'*-dicarbonsäureester, E. **2** 1963, 1967.

C_2H_3NS [Methyl-mercapto]-ameisensäurenitril ([Thio-cyan-säure]-methylester, Methylrhodanid), Anlager. von Alkoholen (+ HCl) **2** 1737.

$C_2H_4O_2N_4$ Diimid-bis-[carbonsäure-amid] (Azo-formamid, »Azo-dicarbonamid«), Verh. geg. [Diphenylen-2.2']-diazomethan **2** 1968.

$C_2H_4O_2N_8$ [(Pentazolyl-1)-oximino-essigsäure]-hydrazid, Chem. Natur d. »—« von Lifschitz (Polem.) **1** 491.

$C_2H_4O_2S$ Mercapto-essigsäure (Thio-glykolsäure), Rk. mit diazo-tiert. aromat. Aminosäuren u. -nitrilen **1** 958.

$C_2H_4O_4N_2$ Hydrazin-*N*,*N'*-dicarbonsäure (Hydrazo-ameisen-säure, »Hydrazo-dicarbonsäure«). — Diäthylester, B. aus [Hydrazi-9-fluoren]-*N*,*N'*-dicarbonsäureester, E. **2** 1962, 1966.

$C_2H_4N_2Cl_2$ [Imino-methyl]-[(dichlor-methyl)-amin] (*N*-[Dichlor-methyl]-formamidin, »Blausäure-Sesquihydrochlorid«), Kondensat. mit Na-Malonester **1** 494, 496.

C_2H_5ON Methan-[aldehyd-oxim] (Acetaldoxim), Bakteriell. B. u. Zers.; Vork. in Pepton-Kulturen von Cholera-Vibrionen; Verh. geg. Indol **1** 1151, 1158; photochem. Verh. bei Ggw. von Indol, Oxanthron, Hydroperoxyd, Alkalien u. Säuren; Umwandl. in ein. labil. Form **1** 1159, 1166; photochem. Verh. bei Ggw. von Formaldehyd **1** 1169.

Methan-[carbonsäure-amid] (Acetamid), B.: aus Acetaldoxim bei Ggw. von Licht, Alkalien, Hydroperoxyd od. Oxanthron **1** 1161, 1166; aus α-[Cyan-4-nitro-2-phenyl]-acetessigester u. NH_3, E. **2** 2227.

$C_2H_5ON_7$ [(Pentazolyl-1)-essigsäure]-hydrazid (Pentazido-acet-hydrazid), Chem. Natur d. »—« von Lifschitz (Polem.) **1** 490.

2 IV

C_3-Gruppe.

C_3H_7Cl α-Chlor-propan (*n*-Propylchlorid), Synth. von *n*-Amylbromid aus — 2 2674.

C_3H_7J α-Jod-propan (*n*-Propyljodid), Anlager.: an *cyclo*-Tetramethylen-phenyl-phosphin u. -arsin 1 440; an Kairolin u. Dimethyl-[γ-phenyl-*n*-propyl]-amin 1 507.

β-Jod-propan (*i*-Propyljodid), Anlager. an *cyclo*-Tetramethylen-phenyl-phosphin u. -arsin 1 440; Rk. mit Aceton-α,α'-dicarbonsäureester 2 2711.

$C_3H_8O_2$ Dimethoxy-methan (Methylenglykol-dimethyläther, Methylal), Hydrolyse d. Caseins in Ggw. von — 1 376; Einw. auf Papaverin-tetrahydrid 1 370.

$C_3H_8O_3$ α,β,γ-Trioxy-propan (Glycerin), Kondensat. (Skraupsche Rk.) mit [*o*-Amino-oxy]-benzol-carbonsäuren (»Orthoform« u. »Orthoform neu«) 1 14; Auffass. d. fett. Öle als Mischungen Polymerisat.-fähig. u. -unfähig. —-ester 1 732; (Polem.) 1 1195; Verwend. (zur Bind. d. Ameisensäure) bei d. Darst. d. Hyduril- aus Dialursäure 1 657.

$C_3H_8N_2$ *N*-[α-Metho-äthyliden]-hydrazin (Aceton-hydrazon), B. aus Aceton-azin, E., A., Oxydat. zu Dimethyl-diazomethan 2 1904.

C_3H_9N Dimethyl-carbinamin (*i*-Propylamin), Synth. von Derivv. 2 2120.

Trimethylamin, Abspalt.: aus Trimethyl-[β-phenyl-äthyl]-ammoniumjodid 1 1286; aus Trimethyl-[α-methyl- u. β-methyl-β-phenyl-äthyl]-ammoniumjodid 2 2618; aus Trimethyl-[methyl-2-(dihydro-1.2-indenyl)-2]-ammoniumhydroxyd 2 2652; aus ein. Base $C_{32}H_{46}O_4N_2$ (aus Emetin) 2 2069, 2078; aus Phenyl-5-[tetrahydro-thebaimin-methin]-methyljodid; Nachw. als Au-Salz 1 1291, 1301.

3 III

$C_3H_2O_2Cl_2$ Methan-bis-[carbonsäure-chlorid] (Malonylchlorid), Rk. mit *N*,*N'*-Diäthyl-harnstoff 1 652.

$C_3H_2O_4N_2$ Azi-methan-dicarbonsäure (Diazomethan-dicarbonsäure-3.3, Diazo-malonsäure). — Diäthylester, B. aus Diazomalonestersäure-chlorid, E., Monoamid, Einw. von Säurechloriden, Konstitut. 2 1979, 1983; Geschichtl. u. Allgemein. (Farbe, Redukt., Konstitut.) 2 1885, 1896; E., Beziehh. zwisch. Rk.-Fähigk. u. Farbe, N-Abspalt. dch. Säuren od. Erhitz. 2 1900, 1917; Verh. geg. Azo-dicarbonester 2 1965.

$C_3H_3O_2N$ Oxo-5-[*i*-oxazol-dihydrid-4.5] (*i*-Oxazolon-5), Synth. von Derivv. aus Aldehyden u. *i*-Nitroso-lävulinsäure 1 284.

Cyan-essigsäure. — Äthylester, Geschichtl. üb. d. Konstitut. d. Kuppel.-Prodd. mit Diazoverbb.; Rk. mit diazotiert. Dichlor-2.4- u. -2.5-anilin; Umwandl. von Acetessigester- in —-Derivv. 2 2179, 2196; Kondensat. mit Nitro-3- u. Dimethoxy-2.5-benzaldehyd 1 1330.

$C_3H_3O_3N_3$ Azi-methan-carbonsäure-[carbonsäure-amid] ([Diazo-malonsäure]-(halb)amid). — Äthylester, B., E., A. 2 1983.

C_3H_3NS Thiazol, Synth. von einfach. —-Basen 1 1110.

$C_3H_4ON_2$ Methyl-[azi-methyl]-keton (Acetyl-3-diazomethan, Diazo-aceton), B. aus Diacetyl-diazomethan, N-Abspalt. dch. Erhitz. 2 2705, 2743.

$C_3H_4OBr_2$ α-Brom-äthan-α-[carbonsäure-bromid] (α-Brom-propionylbromid), Rk. mit Phenol 2 2411.

C_4-Gruppe.

4 III

$C_4H_{13}ON$ Tetramethyl-ammoniumhydroxyd, B. aus Tetramethyl-[triphenyl-methyl]-ammonium, A. d. Jodids, Rk. d. Chlorids mit [Triphenyl-methyl]-natrium **1** 604, 607.

4 IV

$C_4HO_4N_2Cl$ α-Azi-β-oxo-äthan-α-carbonsäure-β-[carbonsäurechlorid] (α-Diazo-β-oxo-bernsteinsäure-(halb)chlorid). — Äthylester, B., E., A., Überf. in d. *p*-Toluidid **2** 1979, 1992.

$C_4H_2O_3N_2Cl_2$ Trioxo-2.4.6-dichlor-5.5-[pyrimidin-hexahydrid] (Dichlor-5.5-barbitursäure), B. aus Violursäure u. Chlor, E., A., Redukt. **1** 635, 639.

$C_4H_2O_3N_2Br_2$ Trioxo-2.4.6-dibrom-5.5-[pyrimidin-hexahydrid] (Dibrom-5.5-barbitursäure), B. aus Violursäure u. Brom, E., A., Einw. von NH_3, Verh. geg. Blausäure **1** 635, 640; B. aus Hydurilsäure **1** 663, 665.

$C_4H_3O_3N_2Cl$ Trioxo-2.4.6-chlor-5-[pyrimidin-hexahydrid] (Chlor-5-barbitursäure), B., E., A., K-Salz, Redukt. **1** 637, 642; Vergl. mit Dichlor-5.5'-hydurilsäure **1** 656, 659.

$C_4H_3O_3N_2Br$ Trioxo-2.4.6-brom-5-[pyrimidin-hexahydrid] (Brom-5-barbitursäure), B., E., A., Salze **1** 636, 641, 643.

$C_4H_7N_6S_4Cr$ Tetrarhodanato-diammin-chromisäure. — *K-Salz* (Reineckes Salz), Oxydat. u. Rückbild. aus d. Trirhodanato-aquo-diammin-chromisäure-Hydrat **2** 1539. — *Salz d. Chloro-[penta-äthylamin]-chromdihydroxyds*, B., E., A. **1** 1311, 1322.

C_4H_9ONS Imino-methoxy-[äthyl-mercapto]-methan (Imido-[thiol-kohlensäure]-*O*-methyl-*S*-äthyl-ester), B., E., Spalt. d. Hydrochlorids **2** 1738.

Imino-äthoxy-[methyl-mercapto]-methan (Imido-[thiol-kohlensäure[*S*-methyl-*O*-äthyl-ester), B., E., A., Hydrochlorid, Alkylchlorid-Abspalt. **2** 1737, 1739.

Ameisensäure-[(β-mercapto-*n*-propyl)-amid] ([α-Methyl-β-{formyl-amino}-äthyl]-mercaptan), B., E., Überf. in Methyl-5-thiazolin **1** 1112.

Ameisensäure-[(γ-mercapto-*n*-propyl)-amid] ([γ-{Formyl-amino}-*n*-propyl]-mercaptan), B., E., Überf. in Penthiazolin **1** 1111, 1114.

$C_4H_{11}OSP$ Diäthyl-oxy-phosphinsulfid, B., E., A. **1** 65, 76.

$C_4H_{11}O_2NS$ Methyl-[α-methyl-β-amino-äthyl]-sulfon, B., E., A., Salze **1** 1100.

C_5-Gruppe.

C_5H_6 *cyclo*-Pentadien, Einw. von Schwefel **1** 50; **1** 683.

C_5H_8 β-Methyl-α,γ-butadien (β-Methyl-erythren, Isopren), Verh. geg. Diphenyl-diazomethan **2** 1929.

α,γ-Pentadien (Piperylen), Mol.-Refrakt. u. -Dispers., Verh. geg. Brom, Bestätig. d. Thieleschen Formel **1** 833.

C_5H_{12} β-Methyl-*n*-butan (*i*-Pentan), B. aus Humulon, E., Mol.-Gew. **1** 789.

n-Pentan, B. bei d. katalyt. Redukt. von Pyridin, E. **2** 1598, 1600.

5 II

5 IV

C_6-Gruppe.

6 II

6 IV

C_7-Gruppe.

mit ω-Chlor- u. ω-Brom-acetophenon (+ Na-Äthylat) **1** 478; (Nachtrag) **2** 2778; mit Methoxy-4-ω-chlor-acetophenon u. [(Methoxy-4-phenyl)-(β-phenyl-β-{N^{α}-phenyl-hydrazino}-α-oxy-äthyl)-keton]-phenylhydrazon **2** 2782, 2787, 2795; mit Methyl-4-*i*-propyl-3-[dichlor-methyl]-4-[*cyclo* hexen-2-on-1] **2** 2397, 2409; mit Methyl-7- u. Dimethyl-4.6-[cumaranon-3] **1** 814; mit Hydrazino-6-benzoyl-1-[methylketol-dihydrid-2.3] **1** 1267; Überf. in d. Cyanhydrin mitt. K-Cyanids u. schwefflig. Säure od. Salmiak in äther. Lsg. **1** 1384; Kondensat.: mit β-*i*-Nitroso-lävulinsäure **1** 285; mit *cycl.* [Cyan-glyoxylsäurehydrazid]-[methyl-(dichlor-2.4- u. -2.5-phenyl)-hydrazon] **2** 2185, 2193.

$C_7H_6O_2$ Oxy-2-benzaldehyd (Salicylaldehyd), Kondensat.: mit Methyl-2-amino-2-[inden-dihydrid-1.2] **2** 2649; mit [Amino-2-phenyl]-mercaptan **1** 1142, 1145; Chromoisomerie d. Salze (Polem. geg. Pauly) **1** 234.

Oxy-3-benzaldehyd, Kondensat. mit Resacetophenon **2** 1706; Chromoisomerie d. Salze (Polem. geg. Pauly) **1** 234.

Oxy-4-benzaldehyd, Kondensat.: mit Methyl-2-nitro-5-benzimidazol **2** 2694; mit Resacetophenon **2** 1708; Verh. geg. Aceto-2-phloroglucin, Kondensat.: mit dess. Trimethyläther **2** 1700; mit Methyl-2- u. -4-nitro-3- u. -5-benzonitril **2** 2439.

Benzol-carbonsäure (Benzoesäure), *B.*: bei d. Autoxydat. von Benzaldehyd-phenylhydrazon **2** 2345, 2349; bei d. Ozon-Spalt. von [β-Phenyl-äthyliden]-3-campher **1** 40; spektrochem. Verh. in Alkohol u. konz. H_2SO_4, Oxoniumsalz-Bild. mit letzter. **1** 232; Rk. d. Na-Salz. mit α,δ-Dibrom-*n*-butan **1** 969; Einw.: auf Methyl-phenyl-diazomethan **2** 1908; auf Diphenyl-diazomethan **2** 1936; auf Isäthionsäure **1** 1382. — *Cr-Salz*, B., E., A., Konstitut. komplex. Chromibenzoate **1** 1003, 1009. — Methylester, B. bei d. Spalt. von Benzoyl-[diazo-essigester] dch. Na-Methylat **2** 1987; Rk. mit [Triphenyl-methyl]-natrium **1** 609. — Äthylester, B. aus Benzoyl-[formazyl-benzol] **2** 2348, 2354.

$C_7H_6O_3$ Dioxy-3.4-benzaldehyd (Protocatechualdehyd), Kondensat. mit Methyl-2-nitro-5-benzimidazol **2** 2695.

Oxy-2-benzoesäure (Salicylsäure), Synth. von —-Derivv. d. Dulcits u. Mannits **1** 289; katalyt. Redukt. **2** 2295; Rk. mit Thionylchlorid (+ Pyridin) **2** 2345.

Oxy-4-benzoesäure, Einw: von Isäthionsäure **1** 1382.

$C_7H_6O_4$ Trioxy-2.3.4-benzaldehyd (Pyrogallol-aldehyd-4), Redukt. zu Methyl-4-pyrogallol **1** 1484, 1492.

Dioxy-2.4-benzoesäure (β-Resorcylsäure), B. von Kondensat.-Prodd. mit Furfurol **1** 1193.

$C_7H_6O_5$ Trioxy-2.4.6-benzoesäure (Phloroglucin-carbonsäure-2), B. von Kondensat.-Prodd. mit Furfurol **1** 1193.

$C_7H_6O_8$ $\alpha,\gamma,\varepsilon$-Trioxo-$\beta$-oxy-*n*-pentan-$\alpha,\varepsilon$-dicarbonsäure (Acetol-$\alpha,\alpha'$-dioxalsäure), Auffass. d. »Mekonsäure« (s. d.) als —-Dihydrat **2** 2540.

$C_7H_6N_2$ [Azi-methyl]-benzol (Phenyl-diazomethan), Geschichtl., Darst., Zers., Konstitut. **2** 1884; B. aus Benzaldehyd-hydrazon, E., A., Beziehh. zwisch. Rk.-Fähigk. u. Farbe, N-Abspalt. dch. Säuren u. in d. Wärme **2** 1902, 1905; Vergl. mit sein. *o*-Carbonsäure-ester **2** 1974.

7 III

C_8-Gruppe.

8 IV

$C_8H_5O_2N_2Cl_3$ [Oxalsäure-(halb)chlorid]-[(dichlor-2.4-phenyl)-hydrazon]. — Äthylester, Einw. von K-Cyanid 2 2179, 2185.

$C_8H_5O_2N_2Br$ Methyl-4-nitro-3-brom-6-benzonitril, B. aus Methyl-4-brom-2-benzonitril, E., Rk. mit Na-Malonester 2 2223, 2234.

$C_8H_5O_4NS$ Oxo-2-oxy-3-[(benzthiazin-1.4)-*S*-dioxyd] (Oxo-2-sulfazon), B. aus d. Oxim, Aufspalt. 1 353.

$C_8H_5O_6N_3S$ [Nitro-7-oxo-2-oxy-3-({benzthiazin-1.4}-*S*-dioxyd)]-oxim-2 (Oximino-2-nitro-7-sulfazon), B., E., A. 1 352, 359.

$C_8H_5O_7N_4Br$ [Trioxo-2'.4'.6'-brom-5'-(hexahydro-pyrimidyl)-5']-5-trioxo-2.4.6-oxy-5-[pyrimidin-hexahydrid] (Oxy-5-brom-5'-hydurilsäure), Synth. von Derivv. 1 663.

$C_8H_6O_3NBr$ Methyl-[nitro-3-brom-4-phenyl]-keton (Nitro-3-brom-4-acetophenon), B., E., A., Rk. mit Anilin, Phenylhydrazin, Na-Malonester u. -Acetessigester 2 2223, 2235.

$C_8H_6O_4N_2S$ [Oxo-2-oxy-3-({benzthiazin-1.4}-*S*-dioxyd)]-oxim-2 (Oximino-2-sulfazon), B., E., A., färber. Verh. d. komplex. Fe-Salz., Aufspalt., Redukt. 1 352, 358, 362.

$C_8H_6O_5N_2S$ Nitro-7-oxy-3-[(benzthiazin-1.4)-*S*-dioxyd] (Nitro-7-sulfazon), B., E., A., Einw. von HNO_2 u. Brom, Redukt. 1 351, 357.

$C_8H_7O_3NS$ Oxy-3-[(benzthiazin-1.4)-*S*-dioxyd], Erkenn. d. »Sulfazons« als —; Beziffer.; chem. Natur; B., E., A. d. Nitrats, hydrolyt. Aufspalt., Oxydat., Nitrier., Sulfier., Einw.: von Halogenen, HNO_2 u. CH_3J 1 350, 355, 360; von NH_3; Verh. geg. NH_4-Sulfit 1 614.

Sulfazon, Erkenn. als Oxy-3-[(benzthiazin-1.4)-*S*-dioxyd] (s. d.) 1 350.

$C_8H_7O_4NS$ [(Benzthiazol-dihydrid-2.3)-*S*-dioxyd]-carbonsäure-2 (Sulfuryl-indoxylsäure). — Äthylester, B., E., A., Verh. geg. Anilin 1 1410, 1413.

$C_8H_7O_6NS$ Oxalsäure-(halb)anilid-sulfonsäure-2 ([Oxal-amino]-2-benzol-sulfonsäure-1), B. aus Sulfazon bzw. dess. Oximino-2-Deriv., E., A. 1 351, 362.

$C_8H_7O_6NS_2$ Oxy-3-[(benzthiazin-1.4)-*S*-dioxyd]-sulfonsäure-7 (Sulfazon-sulfonsäure-7), B., E., A., Kuppel. mit Diazoniumsalzen 1 351, 358.

$C_8H_8O_3N_2S$ Amino-7-oxy-3-[(benzthiazin-1.4)-*S*-dioxyd] (Amino-7-sulfazon), B., E., A., Hydrochlorid, *O*-Acetylverb., Kuppel. mit Diazoniumsalzen, Diazotier. u. Kuppel. mit *β*-Naphthol 1 352, 360.

$C_8H_9ONCl_2$ [Methyl-4-(dichlor-methyl)-4-(*cyclo*-hexadien-2.5-on-1)]-oxim-1, B., E., A. 2 2397, 2409.

$C_8H_9O_2NS$ Methyl-2-[(benzthiazol-dihydrid-2.3)-*S*-dioxyd] (Methyl-2-[sulfuryl-indoxyl]), B., E., A. 1 1410, 1414.

$C_8H_{11}O_3N_2Br$ Diäthyl-1.3-trioxo-2.4.6-brom-5-[pyrimidin-hexahydrid] (Diäthyl-1.3-brom-5-barbitursäure), B., E., A., Salze 1 654.

$C_8H_{14}O_2NBr$ Brom-[scopolin-dihydrid], B. aus Scopolin, Überf. in Hydro-scopolin (Polem.) 1 164.

$C_8H_{15}O_5N_3S_2$ *N*-Glycyl-*l*-cystin, E., Löslichk. 2 2452.

— 8 V —

C_9 - Gruppe.

— 9 II —

1 501; II.: Vergl. d. reduktiv. Aufspaltbark. d. — u. d. Indol-Ring. 1 1284; III.: Substituiert. Hydro-indol-Basen 2 2613; Einw. auf *n*- u. *i*-Teresantalsäure 2 2575; Verwend.: bei d. Benzoylier. d. α-Diaceton-dulcits 1 289; bei d. Synth. von α- (u. β-)Phenol-glykosiden 2 2814. — *Salz d. Nitro-2-methoxy-4'-stilben-carbonsäure-4*, B., E., A., Farben-Dimorphism. 2 2437.

i-Chinolin, B. von — u. —-Basen aus Casein in Ggw. von Formaldehyd od. Methylal; E., A. d. Pikrats 1 376, 379; Synth. von Derivv. aus d. Oximen d. reduziert. Kondensat.-Prodd. d. Acetons mit aromat. Aldehyden 1 675; Auffass. d. Emetins als —-Deriv. 2 2070.

C_9H_8O β-Phenyl-äthylen-α-aldehyd (β-Phenyl-acrolein, Zimtaldehyd), Rk. mit [Amino-2-phenyl]-mercaptan 1 1142, 1146.

Oxo-1-[inden-dihydrid-1.2] (α-Hydrindon), Nitrier. 1 1279.

Oxo-2-[inden-dihydrid-1.2] (β-Hydrindon), Einw. von $CH_3.MgJ$ 2 2653.

$C_9H_8O_2$ Oxo-1-oxy-5-[inden-dihydrid-1.2](Oxy-5-[hydrindon-1]), B. aus [α-Brom-propionsäure]-phenylester, E., A., Semicarbazon; Trenn. vom Oxy-7-Deriv. u. Methyl-3-[cumaranon-2] 2 2413.

Oxo-1-oxy-7-[inden-dihydrid-1.2] (Oxy-7-[hydrindon-1]), B. aus [α-Brom-propionsäure]-phenylester, E., A., Derivv.; Trenn. vom Oxy-5-Deriv. u. Methyl-3-[cumaranon-2], Erkenn. d. »Oxy-5(7)-[hydrindons-1]« von Knake u. Salkowski als — 2 2412.

Oxo-1-oxy-5(7)-[inden-dihydrid-1.2] (Oxy-5(7)-[hydrindon-1]), B. aus *m*-Hydro-cumarsäure, E., A., Acetylier., Einw. von Diphenyl-harnstoffchlorid u. Semicarbazon, Auffass. d. »[*m*-Hydro-cumarsäure]-ε-lactons« von Brebeck als — 2 2104; Erkenn. als Oxy-7-[hydrindon-1] (s. d.) 2 2410.

Methyl-3-oxo-2-[cumaron-dihydrid-2.3] (Methyl-3-[cumaranon-2]), B. aus [α-Brom-propionsäure]-phenylester; Trenn. von Oxy-5- u. -7-[hydrindon-1] 2 2411.

Methyl-7-oxo-3-[cumaron-dihydrid-2.3] (Methyl-7-[cumaranon-3]), B. aus Methyl-2-[chlor-acetyl]-6-phenol, E., A., Semicarbazon, Oxim, Kondensat. mit aromat. Aldehyden 1 810, 813.

β-Phenyl-äthylen-α-carbonsäure (Zimtsäure), Isolier. aus Storax 2 1625; Abspalt. aus *p*-Nitro-*N,N'*-dicinnamoyl-*o*-phenylendiamin 2 2688; Darst. u. Umwandll. von *ortho*-Derivv. (Nitro-2-, Amino-2-, Cyan-2- u. Carboxy-2-—); Nitrier. 2 1608; katalyt. Redukt. d. — u. ihr. Na-Salz. mit H + Ni od. Co 1 57, 59; Einfl. verschied. Kontaktgifte auf d. katalyt. Redukt. mit H + Ni 2 1870; Redukt. dch. $CrCl_2$ 2 1697; Überf. in d. Bromid u. Anilid 2 1989. — Äthylester, Einw.: auf Diphenyl-diazomethan 2 1929, 1938; auf [Diphenylen-2.2']-diazomethan 2 1954, 1958.

[β-(Oxy-3-phenyl)-propionsäure]-ε-lacton ([*m*-Hydro-cumarsäure]-ε-lacton), Erkenn. d. »—« von Brebeck als Oxy-7-[hydrindon-1] 2 2104; 2 2410.

$C_9H_8O_3$ [(Methylen-dioxy)-3.4-phenyl]-acetaldehyd (Homo-piperonal), B. aus Safrol-ozonid, E., A., Mol.-Refrakt. u. -Dispers., Semicarbazon, Oxim; chem. Natur d. »—« von Semmler 1 1029, 1031.

Benzoyl-acetonitril (ω-Cyan-acetophenon), Kondensat. mit Dimethoxy-2.5-benzaldehyd 1 1336.

[Formyl-methyl]-2-benzonitril ([Cyan-2-phenyl]-acetaldehyd), B., Überf. in *i*-Carbostyril 2 1611.

C_9H_7OCl β-Phenyl-äthylen-α-[carbonsäure-chlorid] (Cinnamoylchlorid), Rk. mit *p*-Nitro-*o*-phenylendiamin 2 2685.

C_9H_7OBr β-Phenyl-äthylen-α-[carbonsäure-bromid] (Cinnamoylbromid), Darst., E., Rk. mit Diazo-essigester 2 1978, 1989.

$C_9H_7O_2N$ Methyl-2-oxo-4-[benzoxazin-3.1] bzw. Essigsäure-[anthranilid-1] (»Acet-anthranil«), B. aus *N*,*N'*-Methylen-di-anthranilsäure u. Acetanhydrid, E., A. 1 524, 540.

Oxo-2-methoxy-3-[indolenin-2] (Isatol-methyläther), B., E. 2 2760, 2773.

Oxo-3-methoxy-2-[indolenin-3] (Isatin-*O*-methyläther), Einw. von Hydroxylamin 2 2761, 2773.

Methyl-1-dioxo-2.3-[indol-dihydrid-2.3] (*N*-Methyl-isatin), B. aus [*N*-Methyl-*N*-benzoyl-cinchoticin]-methylsulfat, Überf. in *N*-Methyl-anthranilsäure 2 2302, 2307.

$C_9H_7O_2N_3$ Benzolazo-cyan-essigsäure bzw. [Cyan-oxo-essigsäure]-phenylhydrazon. — Äthylester, Konstitut. d. — u. sein. Derivv. 2 2179.

$C_9H_7O_3N$ Oxo-1-nitro-6-[inden-dihydrid-1.2], B. aus α-Hydrindon, Überf. in d. *i*-Nitroso-2-Verb. 1 1279.

$C_9H_7O_3Cl$ [Acetyl-oxy]-2-benzoylchlorid (*O*-Acetyl-salicylsäurechlorid), Rk. mit Mannit (+ Pyridin) 1 299.

$C_9H_7O_4N$ β-[Nitro-2-phenyl]-äthylen-α-carbonsäure (Nitro-2-zimtsäure), Darst aus Nitro-2-benzaldehyd, B. aus Zimtsäure, Trenn. von d. *p*-Verb. 2 1608.

β-Phenyl-α-oximino-β-oxo-propionsäure (Benzoyl-oximinoessigsäure). — Methylester, Redukt. 2 1987.

$C_9H_7O_5N$ β-[Nitro-2-phenyl]-α-oxo-propionsäure ([Nitro-2-phenyl]-brenztraubensäure), B. aus Nitro-2-toluol, Überf. in [Nitro-2-phenyl]-acetonitril 2 2280.

$C_9H_7O_6N$ [Carboxy-methyl]-4-nitro-3-benzoesäure ([Carboxy-4-nitro-2-phenyl]-essigsäure), B., E., A., CO_2-Abspalt., Dimethylester, Einw. von HNO_2 2 2225.

$C_9H_8O_2N_2$ α-[Nitro-3-phenyl]-β-[methyl-imino]-äthylen (*aci*-*N*-Methyl-[nitro-3-phenyl]-acetonitril), B., E., A. 2 2278, 2281.

α-[Nitro-4-phenyl]-β-[methyl-imino]-äthylen (*aci*-*N*-Methyl-[nitro-4-phenyl]-acetonitril), B., E. 2 2282.

α-[Nitro-4-phenyl]-propionitril (*p*-Nitro-hydratropasäurenitril), B., E., A., Verseif., Oxydat. 2 2282.

$C_9H_8O_2S$ Oxy-3-methoxy-4-[thio-naphthen], B., Überf. in Dimethoxy-4.4'-[thio-indigo] 1 965.

Oxy-3-methoxy-6-[thio-naphthen], B., E., A., Überf. in Dimethoxy-6.6'-[thio-indigo] 1 956, 961.

β-[Mercapto-2-phenyl]-äthylen-α-carbonsäure (Mercapto-2-zimtsäure), Überf. in Thio-1-cumarin 1 765.

9 IV

C_{10}-Gruppe.

10 II

$C_{10}H_9O_4N_3$ [Methyl-1-nitro-5-dioxo-2.3-(inden-dihydrid-1.2)]-dioxim-2.3, B., E., A. 1 1277.
β-[Nitro-6-indazolyl-3]-propionsäure, B., E., A. 1 808.
$C_{10}H_9O_5N$ [β-Oxo-n-propyl]-4-nitro-3-benzoesäure ([Carboxy-4-nitro-2-phenyl]-aceton), B., E., A., Methylester, Phenylhydrazon, Einw. von Diazobenzol 2 2228.
$C_{10}H_{10}OCl_2$ β-[Chlor-4-phenyl]-n-butyrylchlorid (β-Methyl-p-chlor-[hydro-zimtsäurechlorid]), B., E., A., Überf. in Methyl-1-chlor-5-[hydrindon-3] 1 1269, 1274.
$C_{10}H_{10}O_2N_2$ [Dioxo-2.3-(indol-dihydrid-2.3)]-[äthoxy-imid]-2 (α-Isato-[äthyl-oxim]), B., E., Salze, Umwandl. in Benzoylen-harnstoff 2 2761, 2774.
[Dioxo-2.3-(indol-dihydrid-2.3)]-[äthoxy-imid]-3 (β-Isato-[äthyl-oxim]), B., E. 2 2762, 2774.
[(β-{Amino-formyl}-vinyl)-2-benzoesäure]-amid ([Zimt-o-carbonsäure]-diamid), B., E., A. 2 1611.
$C_{10}H_{10}O_2N_4$ Methyl-5-anilino-1-[triazol-1.2.3]-carbonsäure-4, B. aus Acetyl-[diazo-essigester] u. Phenylhydrazin, E., Äthylester 2 1985.
$C_{10}H_{10}O_2S$ Oxy-3-äthoxy-6-[thio-naphthen], B., E., A., Methyläther, Oxydat. zu Diäthoxy-6.6'-[thio-indigo] 1 962.
Dimethoxy-3.6-[thio-naphthen], B., E. 1 960.
$C_{10}H_{10}O_2S_2$ [Äthyl-xanthogensäure]-benzoesäure-anhydrid, B., E., A. 1 1028.
$C_{10}H_{10}O_3N_2$ [Methyl-1-nitro-5-oxo-3-(inden-dihydrid-1.2)]-oxim-3, B., E., A. 1 1277.
[γ-(Amino-2-nitro-4-phenyl)-n-buttersäure]-lactam (Nitro-8-[{R-homo-carbostyril}-dihydrid-3.4]), B., E., A. 1 806.
Anhydro-bis-[({carboxy-methyl}-amino)-1.3-benzol] ([m-Phenylen-diglycin]-anhydrid), B., E., A. 1 488.
$C_{10}H_{10}O_3Br_2$ [Dimethoxy-2.3-phenyl]-[dibrom-methyl]-keton (o,m-Dimethoxy-ω-dibrom-acetophenon), B., E., A., Oxydat. 1 1263.
$C_{10}H_{10}O_5N_2$ [(Nitro-2-phenyl)-(acetyl-oxy)-essigsäure]-amid ([O-Acetyl-nitro-2-mandelsäure]-amid), B., E., A. 1 1385.
$C_{10}H_{10}O_5S$ Methoxy-4-[(carboxy-methyl)-mercapto]-2-benzoesäure, B., E., A., Überf. in Dimethoxy-6.6'-[thio-indigo] 1 956, 961.
Methoxy-5-[(carboxy-methyl)-mercapto]-2-benzoesäure, B., E., Überf. in Dimethoxy-5.5'-[thio-indigo] 1 956, 964.
$C_{10}H_{11}ON$ Methyl-1-amino-5-oxo-3-[inden-dihydrid-1.2], B., E., A., Salze, Derivv., Überf. in d. Chlor-5-Deriv. 1 1269, 1280.
[γ-(Amino-2-phenyl)-n-buttersäure]-lactam ([R-Homo-carbostyril]-dihydrid-3.4), Nitrier. 1 806.
$C_{10}H_{11}O_2N_3$ [Oxo-1-oxy-5-(inden-dihydrid-1.2)]-semicarbazon, B., E., A. 2 2413.
[Oxo-1-oxy-7-(inden-dihydrid-1.2)]-semicarbazon, B., E., A. 2 2107; 2 2412.
[Methyl-7-oxo-3-(cumaron-dihydrid-2.3)]-semicarbazon, B., E. 1 814.

10 IV

$C_{10}H_6ONCl$ β-[Cyan-2-phenyl]-äthylen-α-[carbonsäure-chlorid] (Cyan-2-cinnamoylchlorid), B., E., Überf. in d. Amid **2** 1610.

$C_{10}H_6O_3NBr$ β-[Brom-2-phenyl]-β-cyan-α-oxy-äthylen-α-carbonsäure (*enol*-[Brom-2-phenyl]-cyan-brenztraubensäure). — Äthylester, B., E., A., Mol.-Gew., Salze **2** 2283, 2290.

β-[Brom-4-phenyl]-β-cyan-α-oxy-äthylen-α-carbonsäure (*enol*-[Brom-4-phenyl]-cyan-brenztraubensäure). — Äthylester, B., E., Mol.-Gew., Salze, Farbenrkk. **2** 2283, 2288.

β-[Brom-2-pheny]-β-cyan-α-oxo-propionsäure (*keto*-[Brom-2-phenyl]-cyan-brenztraubensäure). — Äthylester, B., E., A., Verh. geg. Phenylhydrazin, Enolisat. **2** 2283, 2289.

β-[Brom-4-phenyl]-β-cyan-α-oxo-propionsäure (*keto*-[Brom-4-phenyl]-cyan-brenztraubensäure). — Äthylester, B., E., A., Phenylhydrazon, Enolisat. **2** 2283, 2286.

$C_{10}H_7O_2N_3Cl_2$ (*cycl.*) [Cyan-oxo-essigsäure]-[methyl-(dichlor-2.4-phenyl)-hydrazon]. — Äthylester, B., E., A., Konstitut., Einw. von Hydrazin, reduktiv. Spalt. **2** 2184, 2189.

(*cycl.*) [Cyan-oxo-essigsäure]-[methyl-(dichlor-2.5-phenyl)-hydrazon]. — Äthylester, B., E., A., Einw. von Hydrazin, reduktiv. Spalt. **2** 2198.

$C_{10}H_7O_2ClS$ Naphthalin-[sulfonsäure-2-chlorid], Analyt. Verwert. d. Rkk. mit Polypeptiden, Einw.: auf Cystin **2** 2454, 2469; auf Na-Benzolsulfinat **2** 2594.

$C_{10}H_8O_2NCl$ [Methyl-1-dioxo-2.3-chlor-5-(inden-dihydrid-1.2)]-oxim-2, B., E., A., Benzoylverb., Rk. mit Formaldehyd u. HCl **1** 1269, 1275.

$C_{10}H_9ON_5Cl_2$ (*cycl.*) [Cyan-oxo-essigsäure]-hydrazid-[methyl-(dichlor-2.4-phenyl)-hydrazon], B., E., A., Kondensat. mit Aldehyden, Konstitut. **2** 2184, 2192.

(*cycl.*) [Cyan-oxo-essigsäure]-hydrazid-[methyl-(dichlor-2.5-phenyl)-hydrazon], B., E., A., Kondensat. mit Benzaldehyd **2** 2199.

$C_{10}H_9O_2ClBr_2$ β-[Chlor-4-phenyl]-α,β-dibrom-*n*-buttersäure, B., E., A. **1** 1273.

$C_{10}H_9O_3NS$ [(Cyan-2-methoxy-3-phenyl)-mercapto]-essigsäure, B., E., A., Überf. in Dimethoxy-4.4'-[thio-indigo] **1** 957, 965.

$C_{10}H_9O_7NS_2$ Amino-4-oxy-5-naphthalin-disulfonsäure-2.7 (Amino-8-naphthol-1-disulfonsäure-3.6, »H-Säure«), Kuppel. mit diazotiert. Amino-Phenyl-2- u. -Styryl-2-benzimidazolen **2** 2684, 2692.

$C_{10}H_9O_7N_4Br$ [Trioxo-2'.4'.6'-brom-5'-(hexahydro-pyrimidyl)-5']-5-trioxo-2.4.6-äthoxy-5-[pyrimidin-hexahydrid] (Äthoxy-5-brom-5'-hydurilsäure), B., E., A., Redukt. **1** 662, 664.

$C_{10}H_{10}ONCl$ Methyl-1-chlor-6-chinoliniumhydroxyd-1. — Jodid, Redukt. **1** 1109.

$C_{10}H_{10}O_3NCl$ β-[Nitro-4-phenyl]-*n*-butyrylchlorid (β-Methyl-*p*-nitro-[hydro-zimtsäurechlorid]), B., E., A. **1** 1276.

$C_{10}H_{10}O_4N_2S$ [Acetyl-amino]-7-oxy-3-[(benzthiazin-1.4)-*S*-dioxyd] ([Acetyl-amino]-7-sulfazon), B., E. **1** 360.

10 V

C_{11}-Gruppe.

11 II

$C_{11}H_8O_3$ δ-Phenyl-α-oxo-α,γ-butadien-β-carbonsäure (Styryl-keten-carbonsäure). — Äthylester, B., Polymerisat. 2 2524.

$C_{11}H_9Br$ [Brom-methyl]-1-naphthalin, Darst. aus Methyl-1-naphthalin, E., A., Umsetz. mit K-Cyanid u. Überf. in [Naphthyl-1]-essigester 2 2138; 2 2822.

[Brom-methyl]-2-naphthalin, B. aus Methyl-2-naphthalin, Überf. in [Naphthyl-2]-essigester 2 2138; 2 2827.

$C_{11}H_{10}O_2$ α-Phenyl-γ,δ-dioxo-α-amylen (Acetyl-cinnamoyl, Benzyliden-diacetyl), Verss. zur Gewinn. aus β-*i*-Nitroso-lävulinsäure 1 284.

$C_{11}H_{10}O_3$ Methyl-[β-({methylen-dioxy}-3.4-phenyl)-vinyl]-keton (Piperonal-aceton), Darst., E., katalyt. Redukt. 1 676.

Oxo-1-[acetyl-oxy]-7-[inden-dihydrid-1.2], B., E. 2 2106; vgl. 2 2410.

$C_{11}H_{10}O_6$ Essigsäure-[({methylen-dioxy}-3.4-phenyl)-carboxy-methyl]-ester ([Methylen-dioxy]-3.4-*O*-acetyl-mandelsäure), B., E., A. 1 1385.

$C_{11}H_{10}N_2$ Methylen-5-methyl-4-phenyl-2-[*ps*-imidazol-5](?), B., E., A. 2 1712.

$C_{11}H_{10}S_2$ Dimethyl-2.3-thio-4-[benzo-*5.6*-(thio-pyran-1.4)] (Dimethyl-2.3-[dithio-1.4-chromon]), B., E., A., Hydrolyse, Verh. geg. Brom, Einw. von Phenylhydrazin, $HgCl_2$-Verb. 1 771, 778.

$C_{11}H_{11}N$ Base $C_{11}H_{11}N$, B. aus Casein in Ggw. von Formaldehyd, E., A. von Salzen; Konstitut. 1 380.

$C_{11}H_{12}O_2$ Methyl-5-äthyl-2-oxy-3-cumaron bzw. Methyl-5-äthyl-2-oxo-3-[cumaron-dihydrid-2.3], Autoxydat. 1 826.

Trimethyl-2.2.5-oxo-3-[cumaron-dihydrid-2.3], Haltbark. 1 823.

$C_{11}H_{12}O_3$ Methyl-[β-propenyl-3-(methylen-dioxy)-5.6-phenyl]-äther (Myristicin), Einw. von Ozon 1 1030, 1033.

Methyl-[β-({methylen-dioxy}-3.4-phenyl)-äthyl]-keton (Piperonyl-aceton), B., E., A.; Überf. d. Oxims in Methyl-1-[nor-hydrastinin] 1 676, 678.

$C_{11}H_{12}O_4$ Di-β-propenyl-1.3-dioxo-2.4-*cyclo*-butan-carbonsäure-1. — Äthylester, B., E., A. 2 2718.

Propionsäure-[methyl-4-carboxy-2-phenyl]-ester (*O*-Propionyl-*p*-kresotinsäure), B., E., A., Verseif. 1 827.

$C_{11}H_{12}O_8$ Dioxo-2.5-bis-[acetyl-oxy]-3.6-[(furano-*2'.3'*:*5.6*-pyran-*1.2*)-hexahydrid-2.3.6.7.8.9]-1.4 ([β,γ-Dioxy-α,ε-bis-(acetyl-oxy)-*n*-pimelinsäure]-dilacton), B., E., A. 2 2539, 2541.

$C_{11}H_{12}O_{12}$ Myristicin-triozonid, B., E., A. 1 1030, 1033.

$C_{11}H_{13}Cl$ β-*p*-Tolyl-α-chlor-α-butylen (*p*-Methyl-α-äthyl-β-chlor-styrol), B., E., A., Mol.-Refrakt. u. -Dispers., Oxydat. 2 2391, 2399.

$C_{11}H_{14}O$ β-*p*-Tolyl-propan-β-aldehyd (Dimethyl-*p*-tolyl-acet-aldehyd), B., E., A., Mol.-Refrakt. u. -Dispers., Semicarbazon, Oxim 2 2395, 2405.

Methyl-2(3)-*i*-propyl-4-benzaldehyd, B., E., A., Semicarbazon; Mol.-Refrakt. u. -Dispers., Oxydat. 2 2395, 2404.

11 IV

C_{12}-Gruppe.

12 II

12 IV

$C_{12}H_{11}O_3NS_2$ [(α-Methyl-β-phthalimido-äthyl)-mercapto]-[thion-ameisensäure] ([α-Phthalimido-n-propyl]-β-xanthogensäure]). — Äthylester, B., E., Einw. von HBr 1 1095.

[(γ-Phthalimido-n-propyl)-mercapto]-[thion-ameisensäure] ([γ-Phthalimido-n-propyl]-α-xanthogensäure). — Äthylester, B., E., Einw. von HBr 1 1092.

$C_{12}H_{11}O_4NS$ [(α-Methyl-β-phthalimido-äthyl)-mercapto]-ameisensäure (α-Phthalimido-n-propyl-β-[thio-kohlensäure]). — Äthylester, B., E., A., Einw. von HBr 1 1096.

Naphthalin-[sulfonsäure-2-(carboxy-methyl)-amid] (*N*-[Naphthalin-2-sulfonyl]-glycin), B. aus *N*,*N'*-Bis-[naphthalin-2-sulfonyl]-diglycyl-*l*-cystin, E., A. 2 2471.

$C_{12}H_{12}O_2N_2As_2$ Diamino-3.3'-dioxy-4.4'-arsenobenzol. — *Dihydrochlorid* (Salvarsan), Umsetz. mit Hexaamino-3.4.5.3'.4'.5'-arsenobenzol 2 1649; Einfl. d. Komplexsalz-Bild. auf d. pharmakol. Wirk. 1 180.

$C_{12}H_{12}O_6N_2As_2$ Azobenzol-diarsinsäure-4.4', B. aus d. Hydrazoverb. 1 246.

$C_{12}H_{12}O_6N_4Cl_2$ Bis-[dimethyl-1.3-trioxo-2.4.6-chlor-5-(hexahydro-pyrimidyl)-5] (Tetramethyl-1.3.1'.3'-dichlor-5.5'-hydurilsäure), B., E., A., Redukt., Vergl. mit Dimethyl-1.3-chlor-5-barbitursäure 1 660; 1 666, 670.

$C_{12}H_{12}O_6N_4Br_2$ Bis-[dimethyl-1.3-trioxo-2.4.6-brom-5-(hexahydro-pyrimidyl)-5] (Tetramethyl-1.3.1'.3'-dibrom-5.5'-hydurilsäure), B., E., A., Einw. von Äthylalkohol u. Aceton, Redukt., Brom-Abspalt.; Vergl. mit Dimethyl-1.3-brom-5-barbitursäure 1 661; 1 663, 667.

$C_{12}H_{13}O_2NS$ Benzol-[dicarbonsäure-1.2-(β-{methyl-mercapto}-n-propyl)-imid] (Methyl-[α-methyl-β-phthalimido-äthyl]-sulfid), B., E., A., Spalt. 1 1099.

cycl. Anhydrid d. Benzol-carbonsäure-1-[carbonsäure-2-(methyl-{β-mercapto-n-propyl}-amids)], B., E., A. d. Hydrojodids, Aufspalt. 1 1098.

$C_{12}H_{13}O_2N_2Br$ [Methyl-(β-{[brom-methyl]-2-[methylen-dioxy]-4.5-phenyl}-äthyl)-amino]-ameisensäurenitril, B., E., A., Brom-Abspalt., Einw. von Piperidin, Pyridin u. Hydro-hydrastinin 2 2625.

$C_{12}H_{13}O_2N_2As$ Bis-[amino-4-phenyl]-arsinsäure, B. aus Anilin u. Arsensäure 1 240.

$C_{12}H_{13}O_2N_6Cl$ [Methyl-1-dioxo-2.3-chlor-5-(inden-dihydrid-1.2)]-disemicarbazon, B., E., A. 1 1275.

$C_{12}H_{14}ON_4As_2$ Tetraamino-3.4.5.3'-oxy-4'-arsenobenzol, B., E., A. d. Hydrochlorids 2 1649.

$C_{12}H_{14}O_6N_2As_2$ Hydrazobenzol-diarsinsäure-2.2', Elektrolyt. B. aus [Nitro-2-phenyl]-arsinsäure, E., A. 1 246.

Hydrazobenzol-diarsinsäure-4.4', Elektrolyt. B. aus [Nitro-4-phenyl]-arsinsäure, Oxydat. zur Azoverb. 1 246.

$C_{12}H_{15}O_3NS$ Benzol-carbonsäure-1-[carbonsäure-2-(methyl-{β-mercapto-n-propyl}-amid)] (*N*-Methyl-*N*-[β mercapto-n-propyl]-phthalamidsäure), B., *cycl.* Anhydrid 1 1099.

$C_{12}H_{18}OBrP$ *cyclo*-Tetramethylen-phenyl-[β-brom-äthyl]-phosphoniumhydroxyd. — Bromid, B., E. 1 440.

C_{13}-Gruppe.

$C_{13}H_{10}$ Diphenyl-methylen, Existenzfähigk., Rkk., Polymerisat. **2** 1886; Verss. zur Gewinn. von Derivv. aus Diaryl-diazomethanen **2** 1924.
[Diphenylen-2.2']-methan (Fluoren), B.: bei d. Autoxydat. von Fluorenon-hydrazon **2** 1955; aus [Fluorenon-hydrazon]-*N*-carbonsäureester **2** 1968.

$C_{13}H_{12}$ Diphenyl-methan, Synth. von Derivv. aus *tert.* Amino-benzylalkoholen u. Umwandl. in d. entspr. Benzhydrole; sterisch. Hinder. d. Oxydat. dch. $N(CH_3)_2$-Gruppen **1** 691, 697; partiell. Verseif. von Bis-[cyanamiden] d. —-Reihe **2** 2600; Oxydat. ders. zu basisch. Derivv. d. Benzophenons **2** 2605.

13 II

$C_{13}H_8O$ [Diphenylen-2.2']-keton (Oxo-9-fluoren, Fluorenon), B. aus [Hydrazi-9-fluoren]-*N*,*N*-dicarbonsäureester, E. **2** 1962, 1965.

$C_{13}H_8O_4$ Dioxy-1.7-xanthon (Euxanthon), Spalt. mitt. NaOH **1** 1192.

$C_{13}H_8N_2$ [Diphenylen-2.2']-diazomethan (Azi-9-fluoren), Darst. dch. Autoxydat. von Fluorenon-hydrazon, Farbe, Einw. von Alkohol, Hlg u. HHlg, Anilin, Säuren, Säurechloriden u. Äthylenverbb., Konstitut. **2** 1951, 1955; Farbe, Zers., Redukt., Absorpt.-Spektr., Konstitut. **2** 1885; E., Beziehh. zwischen Rk.-Fähigk. u. Farbe, N-Abspalt. dch. Säuren u. in d. Wärme **2** 1899, 1910; Aufleucht. beim Verpuff. **2** 1935; Einw. von Azo-dicarbonsäureester, Konstitut. **2** 1961, 1965.

$C_{13}H_8N_4$ Phenyl-1-[benztriazol-1.2.3]-carbonsäurenitril-5, B., E., A. **2** 2230.

$C_{13}H_8Cl_2$ [Diphenylen-2.2']-dichlor-methan (Dichlor-9.9-fluoren), B. aus [Diphenylen-2.2']-diazomethan u. Sulfurylchlorid, E. **2** 1955, 1960.

$C_{13}H_8Br_2$ [Diphenylen-2.2']-dibrom-methan (Dibrom-9.9-fluoren), B. aus [Diphenylen-2.2']-diazomethan u. Brom, E., A. **2** 1954, 1956.

$C_{13}H_9N$ [Dibenzo-*2.3,5.6*-pyridin] (Acridin), Chromoisomerie d. Acridiniumsalze (Polem.) **1** 518; **1** 1207; **2** 1865; **2** 2169.

$C_{13}H_9Cl$ [Diphenylen-2.2']-chlor-methan (Chlor-9-fluoren), B. aus [Diphenylen-2.2']-diazomethan u. HCl, E. **2** 1954, 1956.

$C_{13}H_{10}O$ [Dibenzo-*2.3,5.6*-pyran-*1.4*] (Xanthen), Pyrochem. B. aus Al-Phenolat, E., A., Oxydat. **1** 169.
[Diphenylen-2.2']-carbinol (Oxy-9-fluoren, Fluorenol), B. aus [Diphenylen-2.2']-diazomethan, E. **2** 1954, 1956.
Diphenylketon (Benzophenon), B. aus Diphenyl-diazomethan: bei d. Einw. von Sauerstoff bzw. d. Autoxydat. **2** 1888; **2** 1933; bei d. Einw. von SO_2; Verh. geg. Schwefel, Rk. mit S_2O_3 bzw. dess. Zers.-Prodd. **2** 1942, 1945; B.: bei d. Einw. von Oxalylchlorid auf Phenyl-benzoyl-diazomethan **2** 1972; bei d. Oxydat. von α,α-Diphenyl-glycerin; Nachw. als Phenylhydrazon **2** 1567, 1571; B. bei d. Oxydat. von α,α-Diphenyl-dulcit **2** 1585, 1591; Synth. unsymm. substituiert., basisch. —-Derivv. **2** 2605; spektrochem. Verh. d. — u. sein. Carbonsäure-2 **1** 215; Einw. von alkoh. KOH auf — u. Amino-halogen-Derivv. dess. **2** 2243; Überf. in d. Hydrazon **2** 1932 Anm. 1; Einw. auf [Triphenyl-methyl]-natrium **1** 612; Kondensat. mit *o*-Anisyl- u. *vic. m*-Xylyl-hydrazin **1** 333; Benutz. d. Sdp. von — zur Eich. von Thermometern **1** 475.

$C_{13}H_{21}OAs$ *n*-Propyl-*cyclo*-tetramethylen-phenyl-arsoniumhydroxyd. — Jodid, B., E., A. 1 442.
i-Propyl-*cyclo*-tetramethylen-phenyl-arsoniumhydroxyd. — Jodid, B., E., A. 1 442.

$C_{13}H_{21}OP$ *n*-Propyl-*cyclo*-tetramethylen-phenyl-phosphoniumhydroxyd. — Jodid, B., E., A. 1 440.
i-Propyl-*cyclo*-tetramethylen-phenyl-phosphoniumhydroxyd. — Jodid, B., E. 1 440.

$C_{13}H_{21}O_2N$ Trimethyl-1.1.6-[oxy-methyl]-8-[chinoliniumhydroxyd-1-tetrahydrid-1.2.3.4], B., E., A. 1 1108.

$C_{13}H_{23}ON$ Trimethyl-[γ-*m*-tolyl-*n*-propyl]-ammoniumhydroxyd. — Jodid, B., E., A. 1 503, 510.

13 IV

$C_{13}H_7OClS$ Oxo-9-chlor-1-[thio-xanthen] (Chlor-1-[thio-10-xanthon]), Synth. von Derivv. u. Umwandl. in Farbstoffe d. [Thio-10-xanthon]- u. [Benzophenon-sulfon-2.2′]-Reihe 2 2487.

$C_{13}H_7O_5N_2Cl$ [Nitro-2-phenyl]-[nitro-3′-chlor-4′-phenyl]-keton (Dinitro-3.2′-chlor-4-benzophenon), B., E., A. 2 2269, 2274.
[Nitro-3-phenyl]-[nitro-3′-chlor-4′-phenyl]-keton (Dinitro-3.3′-chlor-4-benzophenon), B., E., A. 2 2270, 2274.
[Nitro-4-phenyl]-[nitro-3′-chlor-4′-phenyl]-keton (Dinitro-3.4′-chlor-4-benzophenon), B., E., A., Redukt. 2 2270, 2274.

$C_{13}H_7O_5N_2Br$ [Nitro-2-phenyl]-[nitro-3′-brom-4′-phenyl]-keton (Dinitro-2.3′-brom-4-benzophenon), B., E., A. 2 2265, 2272.
[Nitro-3-phenyl]-[nitro-3′-brom-4′-phenyl]-keton (Dinitro-3.3′-brom-4-benzophenon), B., E., A., Redukt. 2 2266, 2272.
[Nitro-4-phenyl]-[nitro-3′-brom-4′-phenyl]-keton (Dinitro-3.4′-brom-4-benzophenon), B., E., A., Krystallograph., Redukt. 2 2267, 2272.

$C_{13}H_8O_3NCl$ Phenyl-[nitro-3-chlor-4-phenyl]-keton (Nitro-3-chlor-4-benzophenon), B. aus Nitro-3-chlor-4-benzoylchlorid u. Benzol (+ $AlCl_3$), E., Krystallograph., Nitrier. 2 2275.
[Nitro-2-phenyl]-[chlor-4′-phenyl]-keton (Nitro-2-chlor-4′-benzophenon), B., E., A., Nitrier. 2 2268.
[Nitro-3-phenyl]-[chlor-2′(?)-phenyl]-keton (Nitro-3-chlor-2′(?)-benzophenon), B., E. 2 2269.
[Nitro-3-phenyl]-[chlor-4′-phenyl]-keton (Nitro-3-chlor-4′-benzophenon), B., E., A., Nitrier. 2 2269.
[Nitro-4-phenyl]-[chlor-2′(?)-phenyl]-keton (Nitro-4-chlor-2′(?)-benzophenon), B., E., A., Krystallograph., Redukt. 2 2253.
[Nitro-4-phenyl]-[chlor-4′-phenyl]-keton (Nitro-4-chlor-4′-benzophenon), B., E., Krystallograph., Redukt. 2 2251; Nitrier. 2 2270.

$C_{13}H_8O_3NBr$ Phenyl-[nitro-3-brom-4-phenyl]-keton (Nitro-3-brom-4-benzophenon), B., E., Krystallograph., Nitrier. 2 2273; Rk. mit Na-Malonester 2 2223, 2242.
Phenyl-[nitro-3-brom-6-phenyl]-keton (Nitro-3-brom-6-benzophenon), Verh. geg. Na-Malonester 2 2223, 2243.

C_{14}-Gruppe.

14 II

$C_{14}H_7O_2N$ [(Anthrono-*10*)-*9.1*-*i*-oxazol] (Benzoylen-4.3-anthranil), B., E., A. 2 1633, 1635; Auffass. als »Semi-[azo-1-anthrachinon]« (s. d.) 2 2117.

»Semi-[azo-1-anthrachinon]«, Auffass. d. »Benzoylen-4.3-anthranils« von Schaarschmidt als —; B., E., A., Mol.-Gew.; Polymerisat. zu Azo-1.1'-anthrachinon 2 2117.

$C_{14}H_7O_2N_3$ Azido-1-anthrachinon, B. aus Anthrachinon-diazoniumsulfat-1 u. Na-Azid, E., Überf. in Benzoylen-4.3-anthranil 2 1632, 1635; B. aus *N*-[Anthrachinon-1-azo]-hydroxylamin, E., A., Überf. in Benzoylen-4.3-anthranil bzw. »Semi-[azo-1-anthrachinon]« 2 2117.

Azido-2-anthrachinon, B., E., A. 2 1632, 1637.

$C_{14}H_7O_2Cl$ Chlor-1-anthrachinon, Einw. auf Amino-2-benzaldehyd u. *N*-[Amino-2-benzyliden]-anilin 2 1996.

$C_{14}H_8OCl_2$ [Diphenylen-2.2']-chlor-acetylchlorid, B. aus [Diphenylen-2.2']-diazomethan u. Phosgen, E. 2 1955, 1959.

$C_{14}H_8O_2N_2$ [(Oxy-3'-indazolyl-2')-2-benzoesäure]-lacton, B. aus *N*,*N'*-Dianthranil, Anthranilo-acetanthranilsäure u. Azoxy-2.2'-benzaldehyd, E., Verh. geg. CrO_3 1 525, 541.

[(*N*,*N'*-Diphenyl-hydrazin)-dicarbonsäure-2.2']-dilactam (*N*,*N'*-Di-anthranil), B., E., A., Mol.-Gew., Oxydat. 1 525, 541, 545.

$C_{14}H_8O_2S$ Mercapto-1-anthrachinon, Oxydat. zum Disulfid, Kondensat. mit Amino-2-dibrom-1.3-anthrachinon 2 2155, 2164.

$C_{14}H_8O_3N_2$ Anthrachinon-diazoniumhydroxyd-1, Darst., E., A. von Salzen, Verh. bei d. Sandmeyerschen Rk. 2 2678. — Sulfat, B., Einw. von Na-Azid 2 1632, 1635; Rk. mit Hydroxylamin 2 2117.

Anthrachinon-diazoniumhydroxyd-2, B., E. von Salzen; Verh. bei d. Sandmeyerschen Rk. 2 2681. — Sulfat, Einw. von Na-Azid 2 1632, 1637.

$C_{14}H_8O_4N_4$ Anthrachinon-bis-diazoniumhydroxyd-1.4. — Dichlorid, B., E., A. 2 2680. — Disulfat, B., Einw. von Na-Azid, Überf. in »*i*-Bis-anthranil« 2 1637.

Anthrachinon-bis-diazoniumhydroxyd-1.5. — Disulfat, B., Einw. von Na-Azid, Überf. in »Bis-anthranil« 2 1634.

$C_{14}H_9O_2N$ Amino-1-anthrachinon, Diazotier. 2 2678; dass.; Überf.: in Azido-1-anthrachinon u. Benzoylen-4.3-anthranil 2 1632, 1635; in *N*-[Anthrachinon-1-azo]-hydroxylamin, Benzoylen-4.3-anthranil (»Semi-[azo-1-anthrachinon]) u. Azo-1.1'-anthrachinon 2 2118; Bromier., Kondensat.: mit Dibrom-1.3-anthrachinon 2 2154, 2162; mit Chlor-2- u. [(Anthrachinonyl-1')-amino]-2-benzaldehyd 2 1994, 1997; mit *allo*-Chrysoketon-11-[carbonsäure-10-chlorid] 1 1454, 1460.

Amino-2-anthrachinon, Diazotier. u. Überf. in Azido-2-anthrachinon 2 1632, 1637; 2 2681; Bromier. 2 2154.

Phenyl-2-oxo-4-[benzoxazin-3.1] bzw. Benzoesäure-[anthranilid-1] (*N*-Benzoyl-anthranil), Konstitut. 1 537.

$C_{14}H_9O_3N$ Hydroxylamino-1-anthrachinon, B. ein. Anhydro-1.9-— (Benzoylen-4.3-anthranil) 2 1633; vgl. 2 2118.

$C_{14}H_9O_3N_3$ *N*-[Anthrachinon-1-azo]-hydroxylamin, B., E., A., Überf. in Azido-1-anthrachinon, Verb. mit Pyridin 2 2117.

cyclo-Pentamethylen-2-[*i*-chinoliniumhydroxyd-2-tetrahydrid-1.2.3.4] (*spiro*-[Piperidino-1']-2-[*i*-chinoliniumhydroxyd-2-tetrahydrid-1.2.3.4], B., E., A. von Salzen, Aufspalt. **2** 2631.

$C_{14}H_{21}O_2N$ Benzoesäure-[*γ*-(diäthyl-amino)-*n*-propyl]-ester, B., E., A., Verseif. **1** 970.

Benzoesäure-[*ε*-(dimethyl-amino)-*n*-amyl]-ester, B., Überf. in *N*-Dimethyl-[piperidinium-benzoat], Verseif. **1** 975.

$C_{14}H_{23}O As$ [*β*-Metho-*n*-propyl]-*cyclo*-tetramethylen-phenyl-arsoniumhydroxyd. — Jodid, B., E. **1** 442.

n-Butyl-*cyclo*-tetramethylen-phenyl-arsoniumhydroxyd. — Jodid, B., E. **1** 442.

$C_{14}H_{23}O_2N$ Methyl-1-[(oxy-methyl)-2'-benzyl]-1-[pyridiniumhydroxyd-1-hexahydrid]. — Jodid, B., E., A. **2** 2639.

$C_{14}H_{24}O_6N_6$ *N,N'*-Bis-[*α*-(carboxy-äthyl)-*α'*-({hydrazino-formyl}-äthyl)-methylen]-hydrazin ([*α,α'*-Dimethyl-aceton-*α*-carbonsäure-*α'*-{carbonsäure-hydrazid}]-azin). — Diäthylester, B., E., A. **2** 2721.

$C_{14}H_{25}ON$ Methyl-*n*-propyl-[*γ*-phenyl-*n*-propyl]-ammoniumhydroxyd. — Jodid, B., E., A. **1** 508.

$C_{14}H_{25}O_6N_5$ *l*-Leucyl-triglycyl-glycin, B., E., A. **1** 566.

14 IV

$C_{14}H_6O_2NCl$ Chlor-5-[(anthrono-*10*)-*9.1*-*i*-oxazol] (Chlor-5-[benzoylen-*4.3*-anthranil]), B., E. **2** 1637.

$C_{14}H_6O_2NBr$ Brom-3-[(anthrono-*10*)-*9.1*-*i*-oxazol] (Brom-3-[benzoylen-*4.3*-anthranil]), B., E. **2** 1637.

$C_{14}H_6O_2N_2Cl_2$ [(Oxy-3'-chlor-6'-indazolyl-2')-2-chlor-5-benzoesäure]-lacton, B., E., A. **1** 529, 547.

$C_{14}H_6O_4N_4S_2$ Bis-[cyan-4-nitro-2-phenyl]-disulfid, B., E., A. **2** 2234.

$C_{14}H_7O_2NBr_2$ Amino-1-dibrom-2.4-anthrachinon, B. aus Amino-1-anthrachinon, E., A., Einw. von Phenol, Anilin, Toluol-*p*-sulfamid u. Anthranilsäure, Überf. in Dibrom-2.4-anthrachinon **2** 2156, 2165.

Amino-2-dibrom-1.3-anthrachinon, Überf. in Dibrom-1.3-anthrachinon, Rk. mit Thio-*p*-kresol **2** 2156, 2163.

$C_{14}H_7O_3N_2Cl$ Chlor-4-anthrachinon-diazoniumhydroxyd-1, B., E., A. von Salzen, Überf. in [Anthradichinon-1.4, 9.10]-diazid-1 **2** 2679.

Chlor-1-anthrachinon-diazoniumhydroxyd-2. — Sulfat, B., E., Überf. in Chlor-1-anthrachinon-carbonsäurenitril-2 **1** 735.

$C_{14}H_7O_3N_2Br$ Brom-4-[nitroso-amino]-1-anthrachinon, B., E. **2** 2680.

$C_{14}H_8O_2NCl$ Amino-1-chlor-4-anthrachinon, Diazotier. **2** 2679; Überf. in Chlor-5-[benzoylen-*4.3*-anthranil] **2** 1637.

Amino-2-chlor-1-anthrachinon, Diazotier. u. Überf. in Chlor-1-anthrachinon-carbonsäurenitril-2 **1** 732, 735

$C_{14}H_8O_2NBr$ Amino-1-brom-2-anthrachinon, B. aus d. Dibrom-2.4-Verb., E., A. **2** 2156, 2166; Einw. von N_2O_3 **2** 2680; Überf. in Brom-3-[benzoylen-*4.3*-anthranil] **2** 1637.

Amino-1-brom-3-anthrachinon, B., E., A., Acetylderiv. **2** 2154, 2158.

$C_{14}H_{14}ON_2S$ [Phenthiazon-2]-[dimethyl-imoniumhydroxyd-2]. — Bromid, B. aus Phenazthioniumtribromid u. Dimethylamin, Überf. in d. Perchlorat, Spalt., Absorpt.-Spektr. 2 2832.
[Dimethyl-amino]-3-phenazthioniumhydroxyd-10. — Bromid, B. aus Phenazthioniumperbromid u. Dimethylamin, Überf. in Methylenblau 1 54.

$C_{14}H_{14}O_2ClP$ Phosphorigsäure-di-*o*-tolylester-chlorid (Di-*o*-kresoxy-chlor-phosphin), B., E., A., Anlager. von Schwefel u. Selen 1 83.
Phosphorigsäure-di-*p*-tolylester-chlorid (Di-*p*-kresoxy-chlor-phosphin), B., E., A., Anlager. von Schwefel u. Selen 1 81.

$C_{14}H_{14}O_2Cl_2Te$ Bis-[methoxy-4-phenyl]-tellurdichlorid, B., E., A. 1 1079.

$C_{14}H_{14}O_2Br_2Te$ Bis-[methoxy-4-phenyl]-tellurdibromid, B., E., A. 1 1079.

$C_{14}H_{14}O_2J_2Te$ Bis-[methoxy-4-phenyl]-tellurdijodid, B., E., A. 1 1079.

$C_{14}H_{14}O_4N_2S$ Methyl-4-benzol-[sulfonsäure-1-(*N*-methyl-nitro-3'-anilid)], B., E., Redukt. 1 192, 200.

$C_{14}H_{15}OClTe$ Di-*m*-tolyl-chlor-telluriniumhydroxyd, B., E., A. 1 1076.

$C_{14}H_{15}OSP$ Dibenzyl-oxy-phosphinsulfid, B., E., A. 1 65, 75.

$C_{14}H_{15}O_2NS$ Methyl-4-benzol-[sulfonsäure-1-(methyl-4'-anilid)] (*N*-*p*'-Toluolsulfonyl-*p*-toluidin), Kondensat. mit Thio-salicylsäure 2 2490, 2498.

$C_{14}H_{15}O_3N_3S$ [Dimethyl-amino]-4'-azobenzol-sulfonsäure-4. — *Na-Salz* (Methyl-Orange), Absorpt.-Spektr. bzw. »typisch. Farbkurven« in saur. u. alkal. Lsg.; spektrochem. Bestimm. 1 1525, 1530.

$C_{14}H_{15}O_4N_3S$ Methyl-4-benzol-[sulfonsäure-1-(methyl-*N*-{nitroso-hydroxylamino}-3'-anilid)], B., E., A. von Salzen u. inner. Komplexsalzen 1 176; 1 191, 201.

$C_{14}H_{16}O_3N_2S$ Methyl-4-benzol-[sulfonsäure-1-(*N*-methyl-hydroxylamino)-3'-anilid], B., E., A., Nitrosier. 1 192, 200.

$C_{14}H_{17}O_7N_4Br$ Dimethyl-1.3-[dimethyl-1'.3'-trioxo-2'.4'.6'-brom-5'-(hexahydro-pyrimidyl)-5']-5-trioxo-2.4.6-äthoxy-5-[pyrimidin-hexahydrid] (Tetramethyl-1.3.1'.3'-äthoxy-5-brom-5'-hydurilsäure), B., E., A., Redukt. 1 662, 666.

$C_{14}H_{23}O_6N_4Br$ *d*-[*α*-Brom-*i*-caproyl]-triglycyl-glycin, B., E., A., Einw. von NH_3 1 566.

14 V

$C_{14}H_{10}O_4N_2Br_2S_2$ Bis-[brom-2-(dihydro-2.3-benzthiazolyl)-2-*S*,*S*'-tetraoxyd] ([Sulfuryl-indigo]-dibromid-2.2'), B., E., A. 2 1882.

$C_{14}H_{14}O_2ClSP$ [Thion-phosphorsäure]-di-*o*-tolylester-chlorid (Di-*o*-kresoxy-chlor-phosphinsulfid), B., E., A., Einw. von Hydrazin 1 84.
[Thion-phosphorsäure]-di-*p*-tolylester-chlorid (Di-*p*-kresoxy-chlor-phosphinsulfid), B. aus Di-*p*-kresoxy-chlor-phosphin u. Schwefel, E., A., Einw. von Hydrazin 1 82.

$C_{14}H_{14}O_2ClPSe$ [Seleno-phosphorsäure]-di-*o*-tolylester-chlorid (Di-*o*-kresoxy-chlor-phosphinselenid), B., E., Hydrazid 1 84.
[Seleno-phosphorsäure]-di-*p*-tolylester-chlorid (Di-*p*-kresoxy-chlor-phosphinselenid), B., E., A., Einw. von Hydrazin 1 82.

C_{15}-Gruppe.

$C_{15}H_{10}O_2Cl_2$ Phenyl-benzoyl-chlor-acetylchlorid, B., Überf. in d. Anilid 2 1969, 1973.

β,β-Diphenyl-α-oxo-β-chlor-propionylchlorid (Diphenyl-chlor-brenztraubensäurechlorid), B. aus Diphenyl-diazomethan u. Oxalylchlorid, Überf. in d. Anilid 2 1931, 1940.

Diphenyl-methan-bis-[carbonsäure-chlorid] (Diphenyl-malonylchlorid), B. aus Phenyl-benzoyl-diazomethan u. Phosgen 2 1969, 1973.

$C_{15}H_{10}O_2S$ Methyl-2-mercapto-1-anthrachinon, B. aus Bis-[methyl-2-anthrachinonyl-1]-disulfid; E., A. d. Methyläthers 1 734, 740.

$C_{15}H_{10}O_3N_2$ [β-(Oxy-4'-phenyl)-vinyl]-2-nitro-5-benzonitril (Cyan-2-nitro-4-oxy-4'-stilben), B., E., A., O-Acetyl-Deriv. 2 2440.

$C_{15}H_{10}O_4N_2$ [Carboxy-2'-phenyl]-3-dioxo-2.4-[chinazolin-tetrahydrid-1.2.3.4], B., E., A., Mol.-Gew. 1 524, 540.

[o-Diphenylen]-3-[hydrazi-methan]-dicarbonsäure-1.2 ([Hydrazi-9-fluoren]-N,N'-dicarbonsäure). — Diäthylester, B., E., A., Mol.-Gew., Aufspalt., Verseif., Umlager. in [Fluorenon-hydrazon]-N,N-dicarbonsäureester 2 1961, 1965.

[Oxo-9-fluoren]-hydrazon-N,N-dicarbonsäure. — Diäthylester, B., E., A., Aufspalt., Redukt., Verseif. 2 1962, 1966.

Benzoesäure-[(nitro-2-phenyl)-cyan-methyl]-ester (O-Benzoyl-nitro-2-mandelsäurenitril), Verseif. mitt. Eisessigs + ZnO 1 1384.

$C_{15}H_{10}O_4N_4$ [β-(Nitro-4'-phenyl)-vinyl]-2-nitro-5-benzimidazol, B., E., A., Hydrochlorid, Redukt., färber. Eigg. 2 2684, 2690.

$C_{15}H_{10}O_5S$ Methyl-2-anthrachinon-sulfonsäure-1, B. aus Bis-[methyl-2-anthrachinonyl-1]-disulfid; E., A. d. Na-Salz. 1 734, 740.

$C_{15}H_{10}O_8N_2$ Benzoesäure-[dinitro-2.6-(acetyl-oxy)-4-phenyl]-ester ([Dinitro-2.6-hydrochinon]-acetat-4-benzoat-1), B. aus [Dinitro-2.6-hydrochinon]-acetat-4, E., Verseif. 1 1399.

Benzoesäure-[dinitro-3.5-(acetyl-oxy)-4-phenyl]-ester ([Dinitro-2.6-hydrochinon]-acetat-1-benzoat-4), B. aus [Dinitro-2.6-hydrochinon]-benzoat-4, E., A., Verseif. 1 1400.

$C_{15}H_{11}ON$ Diphenyl-3.5-i-oxazol, B. aus d. stereoisom. Oximen d. Phenyl-2-benzoyl-3-äthylenoxyds, E. 1 479; B. aus Diphenyl-3.5-[acetyl-oxy]-4-[i-oxazol-dihydrid-4.5], E. 2 2779.

$C_{15}H_{11}O_2N$ Methyl-2-amino-1-anthrachinon, B. aus Methyl-2-chlor-1-anthrachinon, E., A., Derivv. 1 734, 742.

$C_{15}H_{11}O_2N_3$ Phenyl-3-[nitro-3'-phenyl]-5-pyrazol, B., E., A., Acetylier. 2 2806.

[β-Phenyl-vinyl]-2-nitro-5-benzimidazol, Darst. aus Methyl-2-nitro-5-benzimidazol u. Benzaldehyd, B. aus p-Nitro-N,N'-dicinnamoyl-o-phenylendiamin, E., A., färber. Eigg. d. — u. sein. Derivv., Redukt. 2 2686, 2690.

[Naphthalin-1'-azo]-3-dioxy-2.6-pyridin, B., E., A. 1 501.

Diphenyl-1.5-[triazol-1.2.3]-carbonsäure-4. — Methylester, B. aus Benzoyl-[diazo-essigester] u. Anilin, E. 2 1982, 1988; katalyt. N-Abspalt. 2 2525.

$C_{15}H_{11}O_2Cl$ [Chlor-4'-phenyl]-2-benzoyl-3-äthylenoxyd, B., E., A. 2 2798.

C_{16}-Gruppe.

$C_{16}H_{18}N_4$ Bis-[dimethyl-amino]-2.7-phenazin, B., E., A. d. Hydrojodids; färber. Eigg. 2 1643.

$C_{16}H_{18}Te$ Bis-[dimethyl-2.4-phenyl]-tellurid, B., E., A., Halogen-Addit., Verbb. mit $HgHlg_2$ 1 341.

Bis-[dimethyl-2.5-phenyl]-tellurid, B., E., A., Halogen- u. CH_3J-Addit., $HgHlg_2$-Verbb. 1 335; 1 1386.

$C_{16}H_{20}O_5$ γ-Benzyl-δ-oxo-*n*-heptan-γ,ε-dicarbonsäure (α,α'-Diäthyl-α-benzyl-aceton-α,α'-dicarbonsäure). — Diäthylester, B., E., A. 2 2721.

$C_{16}H_{20}N_2$ [(Methyl-amino)-4-phenyl]-[methyl-3'-(methyl-amino)-6'-phenyl]-methan, B., E., A., Derivv. 2 2604; Vergl. d. — u. sein. Derivv. mit d. Bis-[(methyl-amino)-4-phenyl]-methan 2 2601, 2604.

α,β-Bis-[methyl-phenyl-amino]-äthan (*N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-diphenyl-äthylendiamin), B. aus *N*-Dimethyl-anilin u. Äthylendibromid, E., A., Bromier., Farbenrkk., Erkenn. d. »α,β-Bis-[(dimethyl-amino)-4-phenyl]-äthans« von Schoop als — 2 2610.

$C_{16}H_{20}Pb$ Diäthyl-diphenyl-blei, B., E., A., Einw. von HCl u. HBr 2 2442.

$C_{16}H_{22}O_5$ Verb. $C_{16}H_{22}O_5$, B. dch. Oxydat. d. Verb. $C_{16}H_{24}O_5$ (aus Humulon), E., A., Salze, Konstitut., Redukt., Rk. mit *o*-Phenylendiamin 1 790.

$C_{16}H_{22}O_{11}$ β-*O*-Pentaacetyl-glykose, Darst., Überf. in Aceto-bromglykose 1 584.

$C_{16}H_{22}N_4$ [(N^{α}-Methyl-hydrazino)-4-phenyl]-[methyl-3'-($N^{\alpha'}$-methyl-hydrazino)-6'-phenyl]-methan, B., E., A., Kondensat. mit Aldehyden u. Kohlehydraten 2 2603.

$C_{16}H_{24}O_5$ Verb. $C_{16}H_{24}O_5$, B. aus Humulon, E., A., Mol.-Gew., Oxydat., Tetrabenzoylverb. 1 789.

$C_{16}H_{24}O_7$ Säure $C_{16}H_{24}O_7$, B. bei d. Oxydat. von Digitogensäure, E., A., Mol.-Gew., Konstitut. 1 712.

$C_{16}H_{28}S$ Verb. $C_{16}H_{28}S$, B. aus β-Octylen u. Schwefel (unt. Druck), E., A. 2 1551, 1553.

$C_{16}H_{32}S$ Verb. $C_{16}H_{32}S$, B. aus α-Octylen u. Schwefel (unt. Druck) 2 1552.

16 III

$C_{16}H_8O_2N_2$ Bis-[oxo-3-indolenyl-2] (Dehydro-indigo), Theoret. zur Konstitut. u. d. Eigg. d. — u. sein. Derivv. 2 2084.

$C_{16}H_8O_2S_2$ Bis-[thio-naphthen]-2.2'-indigo (Thio-indigo), Konstitut. (Thetin-Formel), Theoret. zu d. färber. Eigg. u. d. Rkk. 2 2086; (Polem.) 2 2766 Anm.; Synth. von Oxy- u. Methoxy-Derivv.; Einfl. d. Substituentt.-Stell. auf Farbe u. Absorpt.-Spektr. 1 955.

$C_{16}H_8O_4Cl_2$ Dibenzoyl-bis-[carbonsäure-chlorid]-2.2' (Chlorid d. *ketoid.* Benzil-dicarbonsäure-2.2', Diphthalylsäurechlorid), B., E., Trenn. von d. *lactoid.* Form, Einw. von Na-Alkylaten 1 214, 217, 225.

Dichlor-3.3'-[diphthalidyl-3.3'] (Chlorid d. *lactoid.* Benzil-dicarbonsäure-2.2'), B., E., Trenn. von d. *ketoid.* Form, Einw. von Na-Alkylaten 1 214, 217, 225.

$C_{16}H_{19}ON$ Dimethyl-1.7-*tetracyclo*-[$^{1.7.4}_{2.6}$]-heptan-[carbonsäure-7-anilid] (Methylen-3.6-dimethyl-1.2-*bicyclo*-[0.1.3]-hexan-[carbonsäure-2-anilid], Teresantalsäure-anilid), B., E., A., Einw. von HCl 2 2577.

Verb. $C_{16}H_{19}ON$, B. aus Teresantalsäure-anilid, E., A., Konstitut. 2 2578.

$C_{16}H_{19}O_2N_3$ Dimethyl-2.7-amino-3-[dimethyl-amino]-6-phenazoxoniumhydroxyd-10. — Chlorid (Brillant-Kresylblau), Verwend. zu Vitalfärbb.; Fixier. mit $HgCl_2$ (+ NaCl) 2 2143.

$C_{16}H_{19}O_3N$ [Nor-morphin]-dihydrid, B., E., A., Salze, pharmakol. Wirk. 1 750, 752.

$C_{16}H_{19}N_2Cl$ [(Dimethyl-amino)-4-phenyl]-[(methyl-amino)-3'-chlor-5'-phenyl]-methan, B., E., A. 1 701.

$C_{16}H_{20}ON_2$ [Äthyl-3]-benzoyl-1-(hexahydro-pyridyl-4)]-acetonitril (*N*-Benzoyl-cincholoiponnitril), B., E., A., Verseif. 2 2302, 2308.

$C_{16}H_{20}O_2Te$ Bis-[dimethyl-2.4]-phenyl]-tellurdihydroxyd, B., E., A. von Salzen 1 342.

Bis-[dimethyl-2.5-phenyl]-tellurdihydroxyd, B., E., A. von Salzen 1 336.

$C_{16}H_{20}O_4Te$ Bis-[äthoxy-2-phenyl]-tellurdihydroxyd, B., E., A. von Salzen 2 2534.

$C_{16}H_{21}O_2N$ Phenyl-2-[chinolin-dekahydrid]-carbonsäure-4 (Atophan-dekahydrid), B., E., A. 2 1598.

$C_{16}H_{21}O_3N$ [Äthyl-3-benzoyl-1-(hexahydro-pyridyl-4)]-essigsäure (*N*-Benzoyl-cincholoipon), B., E., A., Verseif. 2 2301, 2305.

$C_{16}H_{21}O_8N_3$ [Methyläther-pikrotoxinonsäure]-semicarbazon. — Methylester, B., E., A. 2 1565.

$C_{16}H_{23}O_2N$ Benzoesäure-[δ-(hexahydro-pyridyl-1)-*n*-butyl]-ester (*N*-[δ-{Benzoyl-oxy}-*n*-butyl]-piperidin), B., E., Verseif., Überf. in *spiro*-[Pyrrolidino-1']-1-[piperidinium-1-benzoat] 1 971.

Benzoesäure-[ε-(tetrahydro-pyrryl-1)-*n*-amyl]-ester (*N*-[ε-{Benzoyl-oxy}-*n*-amyl]-pyrrolidin), B., E., Verseif., Überf. in *spiro*-[Pyrrolidino-1']-1-[piperidinium-1-benzoat] 1 975.

tert. Base $C_{16}H_{23}O_2N$, B. aus d. *quart.* Ammoniumjodid $C_{14}H_{17}O_2N(CH_3)_3J$ (aus Pikrotinsäure-amid), E., A., Salze 2 2108, 2114.

$C_{16}H_{24}O_9S$ *d*-[*O*-Tetraacetyl-(thio-glykose)]-*S*-äthyläther (*d*-*O*-Tetraacetyl-[äthyl-{thio-glykosid}]), B., E., A. 2 2056.

$C_{16}H_{25}O_2N$ Benzoesäure-[ε-(diäthyl-amino)-*n*-amyl]-ester, B., E., A., Verseif. 1 974.

$C_{16}H_{25}O_4N_3$ Humulinsäure-semicarbazon, B., E., A. 1 788.

16 IV

$C_{16}H_8O_4N_4Cl_4$ Bis-[dichlor-2'.4'-phenyl]-1.4-[tetrazin-1.2.4.5-dihydrid-1.4]-dicarbonsäure-3.6. — Diäthylester, B. bei d. Einw. von K-Cyanid auf [Oxalsäure-äthylester-chlorid]-[(dichlor-2.4-phenyl)-hydrazon] 2 2182, 2186.

$C_{16}H_9O_5NS_2$ [(Thio-naphthen-2)-(indol-3')-indigo]-sulfonsäure-6, B., E., A. d. Ba-Salz. 1 959.

$C_{16}H_{10}O_3NBr$ Essigsäure-[(brom-3-anthrachinonyl-1)-amid] ([Acetyl-amino]-1-brom-3-anthrachinon), B., E., A. 2 2158.

C_{17}-Gruppe.

$C_{17}H_{23}ON_3$ [Benzochinon-1.4]-[({dimethyl-amino}-4'-phenyl)-amino-methid]-1-[dimethyl-imoniumhydroxyd]-4. — Chlorid (Auramin), Verwend. zu Vitalfärbb., Fixier. mit $HgCl_2$ 2 2143.

$C_{17}H_{23}O_2N_3$ [Methyl-(β-{[piperidino-methyl]-2-phenyl}-äthyl)-amino]-ameisensäurenitril, B., E., A. 2 2627.

$C_{17}H_{23}O_3N$ β-[Äthyl-3-benzoyl-1-(hexahydro-pyridyl-4)]-propionsäure (N-Benzoyl-[homo-cincholoipon]), B., E., Verseif. 2 2302, 2306.

$C_{17}H_{25}O_2N$ Benzoesäure-[ε-(hexahydro-pyridyl-1)-*n*-amyl]-ester, B., E., A., Verseif. 1 974.

$C_{17}H_{27}O_3N$ *quart.* Ammoniumbase $C_{17}H_{27}O_3N$, B. aus d. Amin $C_{14}H_{19}O_2N$ (aus Pikrotinsäure-amid), E., A. d. Jodids u. d. Perchlorats, Abbau 2 2108, 2112.

17 IV

$C_{17}H_{12}O_3NCl$ [Methyl-1-dioxo-2.3-chlor-5-(inden-dihydrid-1.2)]-[benzoyl-oxim]-2, B., E., A. 1 1275.

$C_{17}H_{13}ON_5Cl_2$ (*cycl.*) [Cyan-oxo-essigsäure]-[benzyliden-hydrazid]-[methyl-(dichlor-2.4-phenyl)-hydrazon], B., E., A. 2 2185, 2193. (*cycl.*) [Cyan-oxo-essigsäure]-[benzyliden-hydrazid]-[methyl-(dichlor-2.5-phenyl)-hydrazon], B., E., A. 2 2200.

$C_{17}H_{15}O_2N_2Cl$ N-Cyan-chloro-[nor-morphid], B., E., A., Einw. von Diäthylamin 1 753.

$C_{17}H_{16}ON_2S$ N-Phenyl-N'-[methyl-1-oxo-3-(dihydro-1.2-indenyl-5)]-[thio-harnstoff], B., E., A. 1 1280.

$C_{17}H_{17}O_4N_3S$ γ-[Nitro-4-($N^β$-phenyl-{thio-ureido})-2-phenyl]-*n*-buttersäure. — Äthylester, B., E., A. 1 807.

$C_{17}H_{19}O_2NS$ Benzol-[sulfonsäure-(methyl-{methyl-2-[dihydro-1.2-indenyl]-2}-amid)], B., E., Verseif. 2 2650.

$C_{17}H_{19}O_2N_2Cl$ [Dimethyl-amino]-6-chlor-9-[xanthenon-3]-[dimethyl-imoniumhydroxyd-3]. — Chlorid (*ms*-Chlor-pyronin), B. aus u. Überf. in Bis-[dimethyl-amino]-3.6-xanthon, E., A., färber. Eigg., Einw. von HCl u. *tert.* Aminen 1 992, 997.

$C_{17}H_{19}O_4NS$ *d*-Methyl-4-benzol-[sulfonsäure-1-(benzyl-{α-carboxy-äthyl}-amid)] (N-Benzyl-N-*p*-toluolsulfonyl-*d*-alanin), B., E., A., Spalt. 1 1357, 1363.

$C_{17}H_{19}O_6NS$ [N-Nor-kodein]-sulfonsäure ([N-Demethylo-kodein]-sulfonsäure), B., E., A., H_2SO_4-Abspalt., Erkenn. d. »Kodeinoxydsulfonsäure-Hydrats« von Freund u. Speyer als — 2 1722.

$C_{17}H_{21}O_2N_3Cl_2$ [Methyl-4-*i*-propyl-3-(dichlor-methyl)-4-(*cyclo*-hexen-2-on-1)]-[(nitro-4'-phenyl)-hydrazon], B., E., A. 2 2396, 2407.

C_{18}-Gruppe.

$C_{18}H_{12}$ [Benzo-*1.2*-phenanthren] (Chrysen), Theoret. üb. d. pyrogen. B. im Stein- u. Braunkohlenteer; Beziehh. zum Picen 1 283.

$C_{18}H_{16}$ α-Phenyl-β-[naphthyl-1]-äthan, Theoret. üb. d. pyrogen. B. dch. Kondensat. von Methyl-1-naphthalin mit Toluol, Naphthalin, Äthylbenzol u. Styrol 1 283.

$C_{18}H_{20}$ Kohlenwasserstoff $C_{18}H_{20}$, Erkenn. d. »—« aus Carvon u. [α-Phenyl-äthyl]-MgBr als β,γ-Diphenyl-*n*-butan (Berichtig.) 1 26 Anm. 5.

18 II

— 18 III —

$C_{18}H_9O_2Cl$ Oxo-11-[benzo-*3.4*-fluoren]-[carbonsäure-10-chlorid] (*allo*-Chrysoketon-11-[carbonsäure-10-chlorid]), Einw. von Ammoniak u. Aminen **1** 1454, 1456.

$C_{18}H_{10}O_4N_2$ Bis-[dioxo-2.4-(tetrahydro-1.2.3.4-chinolyden)-3] (Carbindigo), Theoret. zur Konstitut. u. d. Eigg. **2** 2087.

$C_{18}H_{11}O_2N$ Oxo-11-[benzo-*3.4*-fluoren]-[carbonsäure-10-amid] (*allo*-Chrysoketon-11-[carbonsäure-10-amid]), B., E., A., Auftret. in zwei farbig. Formen **1** 1452, 1456.

$C_{18}H_{12}O_4S_2$ Dimethoxy-4.4'-[thio-indigo], B., E., A., spektrochem. Verh., Fluorescenz **1** 957, 965.

Dimethoxy-5.5'-[thio-indigo], B., E., A., spektrochem. Verh., Überf. in Dioxy-5.5'-[thio-indigo] **1** 957, 964.

Dimethoxy-6.6'-[thio-indigo], B., E., A., spektrochem. Verh. **1** 956, 961.

$C_{18}H_{12}Br_4Te$ [Brom-4-phenyl]-[brom-4''-diphenylyl-4']-tellurdibromid, B., E, A. **2** 2004.

$C_{18}H_{12}SBr_2$ Verb. $C_{18}H_{12}SBr_2$, B. bei d. Bromier. d. Verb. $C_{18}H_{12}S$ (aus Inden u. Schwefel). E., A. **1** 691.

$C_{18}H_{14}ON_2$ Methyl-11-oxy-11-[bis-(indolo-2'.3')-*2.1,3.4-cyclo*-pentadien]-1.10 (*cyclo*-[α-Oxy-äthyliden]-3.3'-[diindolyl-2.2']), B., E., A. **2** 2042, 2046.

Methyl-11-oxy-11-[bis-(indolo-*1'.2'*)-*1.5,3.4*-(*ps*-imidazol-2)]-12.15 (*cyclo*-[α-Oxy-äthyliden]-1.1'-[diindolyl-2.2']), B., E., A. **2** 2040, 2045.

$C_{18}H_{15}O_3N$ β-[Dimethoxy-2.5-phenyl]-α-benzoyl-äthylen-α-carbonsäurenitril ([Dimethoxy-2.5-benzyliden]-benzoyl-acetonitril), B., E., A., Mol.-Gew., Auftret. in zwei Modifikatt., Einfl. d. Lsgs.-Mittel auf d. Fluorescenz **1** 1325, 1336.

$C_{18}H_{15}O_3P$ Phosphorigsäure-triphenylester (Triphenoxy-phosphin), Addit. von Schwefel u. Selen **1** 76.

$C_{18}H_{15}SP$ Triphenyl-phosphinsulfid, B. aus $C_6H_5.MgBr$ u. $PSCl_3$, E., A. **1** 64, 74.

$C_{18}H_{16}ON_2$ Bis-[methyl-2-indolyl-3]-äther, B., E., A., Mol.-Gew., Redukt., Oxydat. **2** 2580.

$C_{18}H_{16}ON_4$ [(Methyl-cyan-amino)-4-phenyl]-[methyl-3'-(methyl-cyan-amino)-6'-phenyl]-keton, B., E., A., Oxim, Verseif. **2** 2606.

Phenyl-10-diamino-3.6-phenazoniumhydroxyd-10. — Chlorid (»Safranin«), Fäll. mitt. $HgCl_2$ (+ NaCl) u. Neßlers Reag. **2** 2144.

$C_{18}H_{16}O_2N_2$ Phenyl-5-[methoxy-4'-phenyl]-3-acetyl-1-pyrazol, B., E., A. **2** 2792.

$C_{18}H_{16}O_6Br_2$ *O,O'*-Bis-[brom-4-benzoyl]-erythrit, B. aus *O,O'*-Bis-[brom-4-benzoyl]-[aceton-erythrit] **1** 88.

$C_{18}H_{17}ON_5$ [({Methyl-cyan-amino}-4-phenyl)-(methyl-3'-{methyl-cyan-amino}-6'-phenyl)-keton]-oxim, B., E., A. **2** 2606.

$C_{18}H_{17}OCl$ Verb. von [β-Phenyl-vinyl]-[α'-methyl-β'-phenyl-vinyl]-keton mit Chlorwasserstoff [α,γ-Dibenzyliden-butanon]-Hydrochlorid) (?), B., E., A. **1** 159, 163.

$C_{18}H_{12}O_9N_3P$ Phosphorigsäure-tris-[(nitro-4-phenyl)-ester] (Tris-[nitro-4-phenoxy]-phosphin), B., E., A. 1 71, 87.

$C_{18}H_{13}O_4N_3S$ [Oxy-2'-naphthalin-1'-azo]-7-oxy-3-[(benzthiazin-1.4)-*S*-dioxyd] (β-Naphtholazo-7-sulfazon), B., E. 1 361.

$C_{18}H_{14}ON_2S$ [Phenthiazon-2]-[phenyl-imoniumhydroxyd]-2. — Bromid, Absorpt.-Spektr. 2 2836.

$C_{18}H_{14}ON_2Se$ Anilino-3-[phenazseleniniumhydroxyd-10]. — Chlorid, B., E., A. 1 598, 600.

$C_{18}H_{14}O_2Br_2Te$ [Brom-4-phenyl]-[brom-4''-diphenylyl-4']-tellurdihydroxyd. — Dibromid, B., E., A. 2 2004.

$C_{18}H_{15}ON_3S$ Amino-3-anilino-6-phenazthioniumhydroxyd-10. — Nitrat (*N*-Phenyl-thionin), Spektrochem. Verh. 1 1020.

$C_{18}H_{15}O_3SP$ [Thion-phosphorsäure]-triphenylester (Triphenoxy-phosphinsulfid), B. aus Triphenoxy-phosphinselenid, Verss. zur S-Abspalt. 1 70, 77.

$C_{18}H_{15}O_3PSe$ [Seleno-phosphorsäure]-triphenylester (Triphenoxy-phosphinselenid), Verh. geg. NH_3 u. Schwefel 1 68, 70.

$C_{18}H_{17}O_2N_2Cl$ *l*-α-*N*-Cyan-chloro-[nor-kodid], B., E., A., Umlager. in d. β-Form, Einw.: von Diäthylamin 1 754; von Dimethylamin 2 2660.
l-β-*N*-Cyan-chloro-[nor-kodid], B., E., A. 1 755.

$C_{18}H_{17}O_4N_2Cl$ Chlor-methan-carbonsäure-bis-[carbonsäure-(methyl-4-anilid)]. — Äthylester, B., E., A. 2 1984.

$C_{18}H_{20}O_2NCl$ α-Chlorokodid, Rk.: mit Dimethylamin 2 2661; mit Bromcyan 1 754.
β-Chlorokodid, Rk. mit Bromcyan 1 754.

$C_{18}H_{23}OClTe$ Bis-[trimethyl-2.4.6-phenyl]-chlor-telluriniumhydroxyd, B., E., A. 1 348.

$C_{18}H_{23}OJTe$ Bis-[trimethyl-2.4.6-phenyl]-jod-telluriniumhydroxyd, B., E., A. 1 348.

$C_{18}H_{23}O_8NS$ »Kodeinoxyd-sulfonsäure-Hydrat« (von Freund u. Speyer), Erkenn. als [*N*-Demethylo-kodein]-sulfonsäure (s. d.) 2 1722.

$C_{18}H_{29}O_8N_6Br$ *d*-[α-Brom-*i*-caproyl]-pentaglycyl-glycin, B. aus Pentaglycyl-glycin u. *d*-α-Brom-*i*-caproylchlorid, aus Diglycyl-glycin u. *d*-[α-Brom-*i*-caproyl]-diglycyl-glycylchlorid, E., Einw. von NH_3 1 569.

$C_{18}H_{34}O_6N_4S_2$ *N,N'*-Di-*d,l*-leucyl-*l*-cystin, E., Löslichk. 2 2452.
N,N'-Di-*l*-leucyl-*l*-cystin, B., E., Löslichk., Rk. mit Chlor- u. Brom-acetylchlorid 2 2452, 2466.

18 V

$C_{18}H_{12}O_3Cl_3SP$ [Thion-phosphorsäure]-tris-[(chlor-4-phenyl)-ester] (Tris-[chlor-4-phenoxy]-phosphinsulfid), B. aus Tris-[chlor-4-phenoxy]-phosphin + Schwefel u. aus Tris-[chlor-4-phenoxy]-phosphinselenid, E., A., Schmp. (Polem.) 1 72, 86.

$C_{18}H_{12}O_3Cl_3PSe$ [Seleno-phosphorsäure]-tris-[(chlor-4-phenyl)-ester] (Tris-[chlor-4-phenoxy]-phosphinselenid), Überf. in d. entspr. Sulfid 1 87.

$C_{18}H_{13}O_3N_2AsSe$ Anhydro-[anilino-3-phenazseleniniumhydroxyd-10-arsinsäure-4'], B., E., A. 1 598, 600.

C_{19}-Gruppe.

$C_{19}H_{18}O_4$ [Äthoxy-3'-phenyl]-2-oxo-4-äthoxy-3-[benzopyran-1.4] (Diäthoxy-3.3'-flavon), Erkenn. d. »—« von Kostanecki u. Harpe als Diäthoxy-7.3'-flavon (s. d.) 2 1708.
[Äthoxy-3'-phenyl]-2-oxo-4-äthoxy-7-[benzopyran-1.4] (Diäthoxy-7.3'-flavon), Erkenn. d. »Diäthoxy-3.3'-flavons« von Kostanecki u. Harpe als —; B. aus Dioxy-7.3'-flavon, E. 2 1708.

$C_{19}H_{18}N_2$ N-Phenyl-N'-[diphenyl-methyl]-hydrazin. B., E. 2 2356.

$C_{19}H_{20}O_5$ α,α-Diphenyl-α-oxy-β,γ-bis-[acetyl-oxy]-propan (α,α-Diphenyl-O^β,O^γ-diacetyl-glycerin), B., E., A. 2 1567, 1570.

$C_{19}H_{20}N_4$ Bis-[methyl-2-(methyl-cyan-amino)-4-phenyl]-methan, Verseif. 2 2601; Oxydat. 2 2608.

$C_{19}H_{22}N_2$ Bis-[methyl-1-(dihydro-2.3-indolyl)-5]-methan, Abtrenn. d. Methyl-1-hydrindols als — 1 1283.

$C_{19}H_{24}O$ *akt.* Trimethyl-1.7.7-[γ-phenyl-α-propyliden]-3-*bicyclo-[1.2.2]*-heptanon-2 ([γ-Phenyl-α-propyliden]-3-campher), B., E., A., opt. Verh., Redukt. 1 27, 41, 47.

$C_{19}H_{24}O_7$ O-Benzoyl-[diaceton-dulcit], B. aus α-Diaceton-dulcit 1 291.

$C_{19}H_{26}O$ *akt.* Trimethyl-1.7.7-[γ-phenyl-n-propyl]-3-*bicyclo-[1.2.2]*-heptanon-2 ([γ-Phenyl-n-propyl]-3-campher), B., E., A., opt. Verh. 1 49.

$C_{19}H_{26}N_2$ Bis-[methyl-2-(dimethyl-amino)-4-phenyl]-methan, Überf. in Bis-[methyl-2-(methyl-cyan-amino)-4-phenyl]-methan 2 2606.
Bis-[methyl-3-(dimethyl-amino)-4-phenyl]-methan, B. aus N-Dimethyl-o-toluidin u. Trioxymethylen (+ $ZnCl_2$), E., A., Nitrier., Erkenn. d. »α,γ-Bis-[(dimethyl-amino)-2-phenyl]-propans« von Alexander als — 2 2609.
Bis-[methyl-3-(dimethyl-amino)-6-phenyl]-methan, Verh. geg. PbO_2 1 697.
α,γ-Bis-[(dimethyl-amino)-2-phenyl]-propan, Erkenn d. »—« von Alexander als Bis-[methyl-3-(dimethyl-amino)-4-phenyl]-methan (s. d.) 2 2609.

19 III

$C_{19}H_{13}O_2N$ Oxo-11-[benzo-3.4-fluoren]-[carbonsäure-10-(methyl-amid)] (*allo*-Chrysoketon-11-[carbonsäure-10-[methyl-amid]]), B., E., A., Auftret. in zwei farbig. Formen 1 1453, 1457.

$C_{19}H_{14}O_3N_4$ Verb. d. N-[Anthrachinon-1-azo]-hydroxylamins mit Pyridin, B., E., A. 2 2118.

$C_{19}H_{14}O_4N_4$ Diphenylketon-[(dinitro-2.4-phenyl)-hydrazon], B. aus d. o- od. p-Mononitroverb. u. aus Benzophenon-[phenyl-nitroso-hydrazon], E., A. 1 321, 328.

$C_{19}H_{15}ON_3$ Diphenylketon-[phenyl-nitroso-hydrazon], B., E., A., Oxydat. u. Umlager. d. Prodd. 1 320, 324.

$C_{19}H_{15}O_2N_3$ »Benzolazo-diphenyl-nitro-methan« (von Bamberger, Schmidt u. Levinstein), Auffass. als Benzophenon-[(nitro-4-phenyl)-hydrazon] (s. d.) 1 320.
Diphenylketon-[(nitro-2-phenyl)-hydrazon], B. aus Benzophenon-[phenyl-nitroso-hydrazon] u. aus Benzophenon-phenylhydrazon + N_2O_4, E., Verh. geg. alkoh. Kali 1 321, 326.

C_{20}-Gruppe.

20 IV

C_{21}-Gruppe.

$C_{21}H_{11}O_3Cl$ [Chlor-4'-benzoyl]-1-anthrachinon, Redukt. 1 386, 389.
$C_{21}H_{12}O_2S_2$ Methyl-14-dioxo-6.12-[bis-(γ-thio-pyrano-2'.3')-1.2,3.4-benzol] (Methyl-14-bis-[thio-10-xanthon]), B., E., A., Oxydat. 2 2489, 2503.
$C_{21}H_{12}O_6S_2$ Methyl-14-dioxo-6.12-[bis-(γ-thio-pyrano-2'.3')-1.2,3.4-benzol]-*S*,*S'*-tetraoxyd (Methyl-14-bis-[benzophenon-sulfon-2.2']), B., E., A. 2 2491, 2513.
$C_{21}H_{13}O_3N$ [Formyl-2'-anilino]-1-anthrachinon ([{Anthrachinonyl-1'}-amino]-2-benzaldehyd), B., E., A., Einw. von Anilin u. Amino-1-anthrachinon 2 1995, 1997.
$C_{21}H_{13}O_4N$ Anilino-1-anthrachinon-carbonsäure-2, B. aus Chlor-1-anthrachinon-carbonsäure-2 u. Anilin, E., A., Überf. in Anthrachinon-2.1-acridon 1 735, 747; [Berichtig.] 1 1213.
$C_{21}H_{14}O_3S_2$ [Methyl-4'-oxo-9'-(thio-10'-xanthenyl-1')-mercapto]-2-benzoesäure, B., E., A., Überf. in Methyl-14-bis-[thio-10-xanthon] 2 2489, 2501.
$C_{21}H_{15}O_2N$ Methyl-2-anilino-1-anthrachinon, B., E., A. 1 743.
$C_{21}H_{15}O_2N_3$ Diphenyl-1.3-[nitro-3'-phenyl]-5-pyrazol, B., E., A. 2 2807, 2811.
Phenyl-2-[nitro-3'-benzyl]-3-chinoxalin, B., E., A. 2 2812.
$C_{21}H_{17}O_2N_3$ Diphenyl-1.3-[nitro-3'-phenyl]-5-[pyrazol-dihydrid-4.5], B., E., A., Oxydat. 2 2807.
Bis-[oxo-3'-(dihydro-2'.3'-indolyl)-2']-2.4-[pyridin-hexahydrid] (Isatin-piperidin-Blau), Theoret. zur Konstitut. u. d. Eigg.; Auffass. als Betain-Form 2 2091.
$C_{21}H_{17}O_3N_3$ Diphenyl-1.3-[nitro-3'-phenyl]-5-oxy-4-[pyrazol-dihydrid-4.5], B., E., A., Benzoylier., H_2O-Abspalt. 2 2810.
$C_{21}H_{18}OTe$ Methyl-di-α-naphthyl-telluriniumhydroxyd. — Jodid, B., E., A. 2 2665.
$C_{21}H_{18}O_7Br_2$ [β-(Bis-{acetyl-oxy}-2.4-phenyl)-α,β-dibrom-äthyl]-[(acetyl-oxy)-4'-phenyl]-keton (Tris-[acetyl-oxy]-2.4.4'-[chalkon-dibromid]), B., E., A., Überf. in Dioxy-7.4'-flavon 2 1709.
[β-({Acetyl-oxy}-3-phenyl)-α,β-dibrom-äthyl]-[bis-(acetyl-oxy)-2'.4'-phenyl]-keton (Tris-[acetyl-oxy]-3.2'.4'-[chalkon-dibromid]), B., E., Überf. in Dioxy-7.3'-flavon 2 1706.
$C_{21}H_{19}ON_3$ Diphenylketon-[(dimethyl-2.6-phenyl)-nitroso-hydrazon], B., E. 1 334.
Essigsäure-[(N^β-{diphenyl-methylen}-hydrazino)-4-anilid] (Benzophenon-[{acetyl-amino}-4-phenyl]-hydrazon), B., E., A. 1 329.
$C_{21}H_{20}O_6Br_2$ *O*,*O'*-Bis-[brom-4-benzoyl]-[aceton-erythrit], B., E., A., Einw. von HCl in Eisessig 1 88, 96
$C_{21}H_{21}O_3P$ Phosphorigsäure-tri-*o*-tolylester (Tri-*o*-kresoxy-phosphin), B., E., A., Anlager. von Schwefel u. Selen 1 83.
Phosphorigsäure-tri-*p*-tolylester (Tri-*p*-kresoxy-phosphin), B., E., A., Anlager. von Schwefel u. Selen 1 81.
$C_{21}H_{21}O_4N$ Dehydro-[nor-coralydin]. — *Salze*, s. $C_{21}H_{23}O_5N$, Dehydro-[nor-coralydiniumhydroxyd], Salze d. —.

$C_{21}H_{10}O_3NBr$ Oxo-13-brom-12-[benzo-*2.3*-(anthrachinono-*1'.2'*)-*6.5*-pyridin-dihydrid-*1.4*)] (Phthalyl-3.4-oxo-9-brom-1-[acridin-dihydrid-9.10], Brom-12-[anthrachinon-*2.1*-acridon]), B., E., A., Bromier. **2** 2155, 2160.

$C_{21}H_{11}O_2NCl_2$ Dichlor-13.13-[benzo-*2.3*-(anthrachinono-*1'.2'*)-*6.5*-(pyridin-dihydrid-*1.4*)] (Phthalyl-3.4-dichlor-9.9-[acridin-dihydrid-9.10], [Anthrachinon-*2.1*-acridon]-dichlorid), B., Einw. von Anilin **2** 1996, 1999.

$C_{21}H_{11}O_3N_2Br$ Amino-11-oxo-13-brom-12-[benzo-*2.3*-(anthrachinono-*1'.2'*)-*6.5*-(pyridin-dihydrid-*1.4*)] (Phthalyl-3.4-amino-2-oxo-9-brom-1-[acridin-dihydrid-9.10], Amino-11-brom-12-[anthrachinon-*2.1*-acridon]), B., E., A. **2** 2156, 2168.

$C_{21}H_{12}O_4NBr$ ([Brom-3'-anthrachinonyl-1')-amino]-2-benzoesäure (*N*-[Brom-3-anthrachinonyl-1]-anthranilsäure), B., E., A., Überf. in Brom-12-[anthrachinon-*2.1*-acridon] **2** 2155, 2159.

$C_{21}H_{13}O_2NS$ Methyl-11-dioxo-5.13-[(*γ*-thio-pyrano)-*2'.3'*,*3.4*-(acridin-dihydrid-*9.10*)] (Methyl-11-[thioxanthon-*2.1*-acridon]), B., E., A. **2** 2489, 2500.

$C_{21}H_{13}O_2N_2Cl$ [Chlor-1-anthrachinon-aldehyd-2]-phenylhydrazon, B., E., A. **1** 745.

$C_{21}H_{13}O_4NS$ Methyl-11-dioxo-5.13-[(*γ*-thio-pyrano)-*2'.3'*,*3.4*-(acridin-dihydrid-*9.10*)]-*S*-dioxyd (Methyl-11-[benzophenonsulfon-*2.1*-acridon]), B., E., A. **2** 2491, 2511.

$C_{21}H_{13}O_4N_2Br$ [Amino-4'-brom-3'-(anthrachinonyl-1')-amino]-2-benzoesäure (*N*-[Amino-4-brom-3-anthrachinonyl-1]-anthranilsäure), B., E., A., Überf. in Amino-11-brom-12-[anthrachinon-*2.1*-acridon] **2** 2156, 2167.

$C_{21}H_{15}O_3NS$ [Methyl-4'-oxo-9'-(thio-10'-xanthenyl-1')-amino]-2-benzoesäure (*N*-[Methyl-4'-{thio-10'-xanthenyl-1'}]-anthranilsäure), B., E., A., Verh. beim Erhitz. **2** 2489, 2499.

$C_{21}H_{15}O_5NS$ [(Methyl-4'-oxo-9'-{thio-10'-xanthenyl-1'}-amino)-2-benzoesäure]-*S*-dioxyd (*N*-[Methyl-4'-{benzophenon-sulfonyl}-1']-anthranilsäure), B., E., A., Überf. in Methyl-11-[benzophenonsulfon-*2.1*-acridon] **2** 2510.

$C_{21}H_{15}O_6N_5S_3$ Bis-[(dihydro-2.3-benzthiazolyden-2')-amino]-2.2-[benzthiazol-dihydrid-2.3]-*S*,*S'*,*S''*-hexaoxyd (»Tri-[sulfuryl-isato]-dinitril«), B., E., A. **1** 617, 620; vgl. a. **2** 1880.

$C_{21}H_{16}O_2NCl$ [Phenyl-benzoyl-chlor-essigsäure]-anilid, B., E., A. **2** 1973.

[*β*,*β*-Diphenyl-*α*-oxo-*β*-chlor-propionsäure]-anilid ([Diphenyl-chlor-brenztraubensäure]-anilid), B., E., A. **2** 1940.

$C_{21}H_{16}O_2N_2S$ Benzol-[sulfonsäure-(*β*-phenyl-*β*-cyan-vinyl)-3-anilid] (*α*-Cyan-*m'*-[benzolsulfonyl-amino]-stilben), B., E., A., Methylier., Wirk. d. [Benzolsulfonyl-amino]-Gruppe als Auxochrom **1** 1333.

$C_{21}H_{17}ONS$ Methyl-4-[methyl-4'-anilino]-1-oxo-9-[thio-10-xanthen], B., E., A. **2** 2496.

$C_{21}H_{17}O_2NS$ Methyl-2-anilino-1-oxo-9-methoxy-4-[thio-10-xanthen], B., E., A., färber. Verh. **2** 2490, 2506.

$C_{21}H_{17}O_3NS_2$ Methyl-4-[(methyl-4'-benzolsulfonyl)-amino]-1-oxo-9-[thio-10-xanthen], B., E., A., Verseif. 2 2497.

$C_{21}H_{17}O_4NS$ Methyl-2-anilino-1-oxo-9-methoxy-4-[(thio-10-xanthen)-*S*-dioxyd], B., E., A. 2 2512.

$C_{21}H_{18}O_3N_3Cl$ [Phenyl-(β-{nitro-3-phenyl}-α-oxy-β-chlor-äthyl)-keton]-phenylhydrazon, B., E., A., Umwandl. in Diphenyl-1.3-[nitro-3'-phenyl]-5-oxy-4-[pyrazol-dihydrid-4.5] 2 2810.

$C_{21}H_{21}ON_3S$ [Dimethyl-amino]-3-[methyl-phenyl-amino]-6-phenazthioniumhydroxyd-10. — Chlorid (*N,N,N'*-Trimethyl-*N'*-phenyl-thionin, »Phenyl-methylenblau«), B., E., A. d. Pt-Salz.; spektrochem. Verh. d. Nitrats 1 1013, 1021.

$C_{21}H_{21}O_3SP$ [Thion-phosphorsäure]-tri-*o*-tolylester (Tri-*o*-kresoxy-phosphinsulfid), B., E., A. 1 84.

[Thion-phosphorsäure]-tri-*p*-tolylester (Tri-*p*-kresoxy-phosphinsulfid), B., E., A. 1 82.

$C_{21}H_{21}O_3PSe$ [Seleno-phosphorsäure]-tri-*o*-tolylester (Tri-*o*-kresoxy-phosphinselenid), B., E., A. 1 84.

[Seleno-phosphorsäure]-tri-*p*-tolylester (Tri-*p*-kresoxy-phosphinselenid), B., E., A. 1 83.

21 V

$C_{21}H_{11}O_3NClBr$ [(Brom-3'-anthrachinonyl-1')-amino]-2-benzoylchlorid, B. aus d. Säure, Überf. in Brom-12-[anthrachinon-2.1-acridon] 2 2160.

$C_{21}H_{14}O_2NBrS$ Amino-2-brom-3-[*p*-tolyl-mercapto]-1-anthrachinon (*S*-[Amino-2-brom-3-anthrachinonyl-1]-[thio-*p*-kresol]), B., E., A., Kondensat. mit Formaldehyd 2 2155, 2163.

$C_{21}H_{14}O_4NBrS$ Methyl-4-benzol-[sulfonsäure-1-(brom-3'-anthrachinonyl-1')-amid] ([*p*-Toluolsulfonyl-amino]-1-brom-3-anthrachinon), B., E., A., Verseif. 2 2154, 2157.

$C_{21}H_{15}O_4N_2BrS$ Methyl-4-benzol-[sulfonsäure-1-(amino-4'-brom-3'-anthrachinonyl-1')-amid] (Amino-1-[*p*-toluolsulfonyl-amino]-4-brom-2-anthrachinon), B., E., A., Verseif. 2 2166.

C_{22} - Gruppe.

$C_{22}H_{14}$ Picen, Theoret. üb. d. B. bei d. Destillat. von Braun- u. Steinkohlenteer; B. aus Methyl-1-naphthalin u. Schwefel, E., A., Beziehh. zum Chrysen 1 277, 282.

$C_{22}H_{16}$ α,β-[Dinaphthyl-1]-äthylen (Di-α-naphtho-stilben), B. aus Methyl-1-naphthalin u. Schwefel, E.; A. d. Pikrats 1 279, 282.

α,β-[Dinaphthyl-2]-äthylen (Di-β-naphtho-stilben), B. aus Methyl-2-naphthalin u. Schwefel, E., A., Pikrat, Auffass. d. »α,β-Di-[naphthyl-2]-äthans« von Bamberger als — 1 1354.

$C_{22}H_{18}$ α,β-Di-[naphthyl-1]-äthan, B. aus Methyl-1-naphthalin u. Schwefel, E., A., Pikrat 1 277, 282.

α,β-Di-[naphthyl-2]-äthan, B. aus Methyl-2-naphthalin u. Schwefel, E., A., Pikrat, Auffass. d. »—« von Bamberger als α,β-Di-[naphthyl-2]-äthylen 1 1354.

— 22 II —

$C_{22}H_{12}O_3$ Phthaliden-2-oxo-1-[anthracen-dihydrid-1.2], B., E., A. **1** 382, 384.

$C_{22}H_{14}O_3$ [Methyl-4'-benzoyl]-2-anthrachinon, Redukt. **1** 386, 391.

$C_{22}H_{14}O_4$ [Oxy-1'-anthracoyl-2']-2-benzoesäure, B., E., A., NH_4-Salz, Farbenrk. d. — u. ihr. Salze mit H_2SO_4, Einw. von Acetanhydrid **1** 381.

$C_{22}H_{14}S$ Verb. $C_{22}H_{14}S$, B. aus Methyl-2-naphthalin u. Schwefel, E., A., Konstitut. **1** 1353.

$C_{22}H_{14}S_2$ Verb. $C_{22}H_{14}S_2$ No. I, B. aus Methyl-1-naphthalin u. Schwefel, E., A., Konstitut. **1** 1352.

Verb. $C_{22}H_{14}S_2$ No. II, B. aus Methyl-2-naphthalin u. Schwefel, E., A., Konstitut. **1** 1353.

$C_{22}H_{15}Cl_3$ α,α-Di-[naphthyl-1]-β,β,β-trichlor-äthan, Überf. in α,β-Di-[naphthyl-1]-äthylen **1** 277.

$C_{22}H_{16}O$ Triphenyl-2.3.5-furan, B. bei d. katalyt. Redukt. d. Chlor-4-Verb. **1** 1069.

$C_{22}H_{16}O_2$ [Methyl-4'-benzoyl]-2-oxy-10-anthracen (*p*-Toluyl-3-anthranol-9), B. aus [Methyl-4'-benzoyl]-2-anthrachinon, Isolier. als Acetylderiv. **1** 387, 393.

Phenyl-2-[*o*-diphenylen]-3-*cyclo*-propan-carbonsäure-1, B., E., A., Äthylester **2** 1954, 1958.

$C_{22}H_{16}O_3$ [α-Oxy-benzyliden]-dibenzoyl-methan (*enol*-Tribenzoyl-methan), B. aus u. Umwandl. in d. Keto-Form, E., Einfl. von Alkalien u. alkalisch-wirkend. Glas auf d. Schmp. u. d. Umwandl. in d. Keto-Form **2** 2210, 2212.

keto-Tribenzoyl-methan, B. aus d. Enol-Form, E., Einfl. von Alkalien u. alkalisch-wirkend. Glas auf d. Schmp. u. d. Enolisat.-Geschwindigk. **2** 2209, 2212.

$C_{22}H_{16}O_4$ Bis-[oxo-1-methoxy-4-(dihydro-1.2-naphthyliden)-2] (Dimethoxy-4.4'-[{dihydro-1.2-dinaphthyliden}-2.2'-chinon-1.1']), Theoret. zur Konstitut. u. d. Eigg. **2** 2092.

$C_{22}H_{16}S_3$ Verb. $C_{22}H_{16}S_3$, B. aus Methyl-1-naphthalin u. Schwefel, E., A., Pikrat, Konstitut. **1** 279.

$C_{22}H_{18}O$ *p*-Tolyl-[anthracyl-2]-carbinol ([*p*-Methyl-α-oxy-benzyl]-2-anthracen), B. aus [Methyl-4'-benzoyl]-2-anthrachinon, Isolier. als Acetylderiv. **1** 389, 396.

$C_{22}H_{18}O_2$ Triphenyl-2.3.3-*cyclo*-propan-carbonsäure-1, B., E.; A. d. Äthylesters **2** 1930, 1938.

$C_{22}H_{20}N_4$ *dimer.* Methylen-5-methyl-4-phenyl-2-[*ps*-imidazol-5], B. aus Dimethyl-4.5-phenyl-2-oxy-5-[*ps*-imidazol-5], E., A., Mol.-Gew., Konstitut. **2** 1712, 1717.

$C_{22}H_{26}O_{10}$ *O,O'*-Bis-[methoxy-4-benzoyl]-dulcit (*O,O'*-Di-*p*-anisoyl-dulcit), B., E., A. **1** 295.

O,O'-Bis-[methoxy-4-benzoyl]-mannit (*O,O'*-Di-*p*-anisoyl-mannit), B., E., A. **1** 289, 298.

$C_{22}H_{30}O_2$ *l*-Benzoesäure-elemylester (Elemol-benzoat), B., E., A., Mol.-Refrakt. **1** 796.

$C_{22}H_{30}O_3$ Digitaligenin, Prüf. auf Methoxylgruppen **1** 709 Anm. 1.

$C_{22}H_{16}O_5NCl$ Benzoesäure-[β-(nitro-3-phenyl)-α-benzoyl-β-chlor-äthyl]-ester, B., E., A. 2 2809.

$C_{22}H_{17}ON_2Cl$ [Methoxy-4'-phenyl]-2-[α-chlor-benzyl]-3-chinoxalin, B., E., A. 2 2783, 2789.

$C_{22}H_{17}ON_2Br$ Diphenyl-1.5-[methoxy-4'-phenyl]-3-brom-4(?)-pyrazol, B., E., A. 2 2793.

$C_{22}H_{17}O_4NS$ [(Methyl-2'-oxo-9'-methoxy-4'-{thio-10'-xanthenyl-1'})-amino]-2-benzoesäure (*N*-[Methyl-2'-methoxy-4'-{thio-10'-xanthonyl-1'}]-anthranilsäure), B., E., A., Ca-Salz 2 2505.

Methyl-4-benzol-[sulfonsäure-1-(methyl-2'-anthrachinonyl-1')-amid] (Methyl-2-[*p*-toluolsulfonyl-amino]-1-anthrachinon), B., E., A., Überf. in Methyl-2-amino-1-anthrachinon 1 741.

$C_{22}H_{18}ON_2Br_2$ Dibrom-?-Diphenyl-1.5-[methoxy-4'-phenyl]-3-[pyrazol-dihydrid-4.5], B., E., A. 2 2794.

$C_{22}H_{18}O_2N_2S$ Benzol-[sulfonsäure-(*N*-methyl-{β-phenyl-β-cyan-vinyl}-3-anilid)] (α-Cyan-*m'*-[methyl-benzolsulfonyl-amino]-stilben), B., E., A., Methylier. 1 1333.

$C_{22}H_{19}O_4NS$ Methyl-2-[methyl-4'-anilino]-1-oxo-9-methoxy-4-[(thio-10-xanthen)-*S*-dioxyd], B., E., A. 2 2513.

$C_{22}H_{19}O_4NS_2$ Methyl-2-[(methyl-4'-benzolsulfonyl)-amino]-1-oxo-9-methoxy-4-[thio-10-xanthen], B., E., A., Verseif. 2 2507.

$C_{22}H_{20}O_3N_2S_2$ Verb. $C_{22}H_{20}O_3N_2S_2$, B. aus d. *cycl.* [(γ-Mercapto-*n*-propyl)-phthalamidsäure]-anhydrid, E., A., Mol.-Gew., Spalt., Einw. von HBr, Konstitut. 1 1093.

$C_{22}H_{20}O_3N_4Se$ Anilino-3-bis-[acetyl-amino]-6.8-[phenazseleninium-hydroxyd-10]. — Chlorid, B., E., A. 1 598, 601.

$C_{22}H_{20}O_4N_2S_2$ Bis-[γ-phthalimido-*n*-propyl]-disulfid, B., E. 1 1094.

$C_{22}H_{40}O_8N_6S_2$ *N,N'*-Diglycyl-di-*l*-leucyl-*l*-cystin, B., E., A., Löslichk., Biuretrk. 2 2452, 2468.

N,N'-Di-*l*-leucyl-diglycyl-*l*-cystin, B., E., A., Löslichk. 2 2452, 2460.

— 22 V —

$C_{22}H_{14}O_2NBrS$ Dimethyl-3.14-brom-5-[benzo-*2.3*-(anthrachinono-*1'.2'*)-*6.5*-(thiazin-*1.4*)] (Dimethyl-3.10-phthalyl-7.8-brom-5-phenthiazin), B., E., A. 2 2155, 2163.

$C_{22}H_{36}O_8N_4Cl_2S_2$ *N,N'*-Bis-[chlor-acetyl]-di-*l*-leucyl-*l*-cystin, B., E., A., Löslichk. 2 2451, 2467.

$C_{22}H_{36}O_8N_4Br_2S_2$ *N,N'*-Bis-[*d*-α-brom-*i*-caproyl]-diglycyl-*l*-cystin, B., E., A., Löslichk., Einw. von NH_3 2 2451, 2459.

N,N'-Bis-[brom-acetyl]-di-*l*-leucyl-*l*-cystin, B., E., A., Löslichk., Einw. von NH_3 2 2451, 2467.

C_{23}-Gruppe.

$C_{23}H_{16}N_2$ [Oxo-11-(benzo-*3.4*-fluoren)]-phenylhydrazon (*allo*-Chrysoketon-phenylhydrazon), B., E., A. 1 1450.

$C_{23}H_{16}O_3$ α,γ-Diphenyl-δ-benzoyl-[α,β;γ,δ-dioxido-*n*-butan], Synth. von Derivv. 2 2796.

$C_{23}H_{18}O_{10}$ Methyl-?-tetrakis-[acetyl-oxy]-?-anthrachinon, B. aus d. Methyl-tetraoxy-anthrachinon aus Aloin, E., Mol.-Gew. 2 2365.

C_{24}-Gruppe.

24 III

24 IV

C_{25}-Gruppe.

25 IV

$C_{25}H_{21}ON_3S$ Anilino-3-[methyl-phenyl-amino]-6-phenazthionium-hydroxyd-10. — Bromid (*N*-Methyl-*N*,*N'*-diphenyl-thionin), B., E.; A. d. *para*-chinoid. Anhydridoverb. 1 1017.

$C_{25}H_{23}ON_2Cl$ Verb. von *cyclo*-Äthenyl-3.3'-[(indolyl-2')-2-(indolenin-tetrahydrid-4.5.6.7)] mit Benzoylchlorid, B., E., A. 2 2050.

$C_{25}H_{27}O_3NCl_2$ Phenyl-5-dichlor-?-[thebain-dihydrid], B., E., A., Hydrojodid, Jodmethylat 1 1291, 1302.

$C_{25}H_{27}O_3NBr_2$ Phenyl-5-dibrom-?-[thebain-dihydrid], B., E., A., elektrolyt. Redukt. d. Hydrobromids 1 1291, 1304.

C_{26}-Gruppe.

$C_{26}H_{16}$ α,β-Bis-[diphenylen-2.2']-äthylen (Difluorenyliden-9.9'), B. aus [Diphenylen-2.2']-diazomethan 2 1954, 1956.

$C_{26}H_{20}$ Tetraphenyl-äthylen, B.: (aus Diphenyl-methylen) bei d. Zers. von Diphenyl-diazomethan 2 1887; 2 1910; 2 1930, 1941; bei d. Einw. von SO_2 auf Diphenyl-diazomethan u. -keten 2 1942, 1946.

Kohlenwasserstoff $C_{26}H_{20}$, B. aus Einw.-Prodd. von SO_2 auf Diphenyl-diazomethan, E., A., Mol.-Gew., Oxydat. 2 1943, 1949.

$C_{26}H_{22}$ α,α,β,β-Tetraphenyl-äthan, B. bei d. Einw. von Mg auf Diphenyl-brom-methan 1 45.

26 II

$C_{26}H_{16}O_4$ Diphenoxy-1.3-anthrachinon, B., E., A. 2 2155, 2162.

$C_{26}H_{16}N_2$ *N*,*N'*-Bis-[diphenylen-2.2'-methylen]-hydrazin (Fluorenon-ketazin), B. aus [Diphenylen-2.2']-diazomethan u. Brom 2 1954, 1956.

$C_{26}H_{20}O$ Phenyl-[triphenyl-methyl]-keton (β-Benzpinakolin), B. aus [Triphenyl-methyl]-natrium u. Benzoesäure-methylester, E. 1 610.

$C_{26}H_{20}N_2$ *N*,*N'*-Bis-[diphenyl-methylen]-hydrazin (Benzophenon-ketazin), B. aus Diphenyl-diazomethan 2 1933; 2 1946.

$C_{26}H_{20}S$ Tetraphenyl-[äthylen-sulfid], B., Zers. 2 1943.

$C_{26}H_{21}N_3$ Diphenylketon-[({benzyliden-amino}-4-phenyl)-hydrazon], B., E., A. 1 330.

$C_{26}H_{22}O$ α,β,β,β-Tetraphenyl-äthylalkohol, B. aus [Triphenyl-methyl]-natrium u. Benzaldehyd, E., A. 1 611.

$C_{26}H_{22}N_4$ β,γ-Diphenyl-α,δ-dibenzyliden-tetrazan, B.: aus Benzaldehyd-[phenyl-nitroso-hydrazon] 1 319, 323; bei d. Autoxydat. von Benzaldehyd-phenylhydrazon in Alkohol; E. 2 2345, 2349.

$C_{26}H_{24}O_3$ γ-Phenyl-α-[*i*-propyl-4-phenyl]-δ-benzoyl-[α,β;γ,δ-dioxido-*n*-butan], B., E., A. 2 2799.

$C_{26}H_{24}Pb$ Diphenyl-di-*o*-tolyl-blei, B., E., A. 1 349.

$C_{26}H_{30}O_8$ *O*,*O'*-Dibenzoyl-α-[diaceton-dulcit], B. aus β-[Diaceton-dulcit], E. 1 291.

O,*O'*-Dibenzoyl-β-[diaceton-dulcit], B. aus α-[Diaceton-dulcit], E., A., Auftret. in zwei Modifikatt., Überf. in α-Dibenzoyl-dulcit 1 289, 292.

$C_{26}H_{40}O$ Verb. $C_{26}H_{40}O$ (?), B. bei d. Einw. von Na od. Al auf Nebenprodd. d. Rk. zwisch. [Chlor-methylen]-3-campher u. CH_3- bzw. C_2H_5. MgHlg, E. 1 32, 33.

$C_{26}H_{42}O_4$ Gitogenin, B. aus Gitonin 1 705 Anm. 3.

26 III

$C_{26}H_{15}O_4N$ Phenoxy-11-[benzo-*2.3*-(anthrachinono-*1'.2'*)-*5.6*-(oxazin-*1.4*)] (Phthalyl-3.4-phenoxy-2-phenoxazin), B., E., A. 2 2156, 2169.

$C_{26}H_{16}ON_8$ Verb. $C_{26}H_{16}ON_8$, B. aus Nitro-3-brom-4-benzonitril u. Phenylhydrazin, E., A., Konstitut. 2 2233.

$C_{26}H_{16}N_2Br_4$ *N,N'*-[Bis-(brom-4-phenyl)-methylen]-hydrazin ([Brom-4-benzophenon]-ketazin), B., E., A. 2 1927.

$C_{26}H_{17}O_4N$ Amino-1-diphenoxy-2.4-anthrachinon, B., E., A., Überf. in Phenoxy-11-[benzo-*2.3*-(anthrachinono-*1'.2'*)-*5.6*-(oxazin-1.4)] 2 2156, 2168.

$C_{26}H_{18}O_7S$ [Schwefligsäure-diphenylester]-bis-[carbonsäure-phenylester]-2.2' (Salol-sulfit), B., E. 2 2345.

$C_{26}H_{19}OCl$ [Triphenyl-methyl]-[chlor-4-phenyl]-keton (*p*-Chlor-*β*-benzpinakolin), B., E., A. 1 610.

$C_{26}H_{20}ON_4$ Benzoesäure-[N^{α}-phenyl-N^{β}-(*α*-benzolazo-benzyliden)-hydrazid] (*N*-Benzoyl-[formazyl-benzol]), B., E., A., Mol.-Gew.. Auftret. in zwei Modifikatt., Redukt., Einw. von HCl 2 2347, 2352.

$C_{26}H_{20}O_2S$ Tetraphenyl-[äthylen-sulfon], B., E., A., Umlager., Zers. 2 1942, 1946.

gelb. Sulfon $C_{26}H_{20}O_2S$, B. aus Tetraphenyl-[äthylen-sulfon], E., A., Mol.-Gew., Verh. beim Erhitz., Umwandl. in ein weiß. Isomer., Konstitut. 2 1943, 1947.

weiß. Sulfon $C_{26}H_{20}O_2S$, B. aus Tetraphenyl-[äthylen-sulfon] u. ein. gelb. Isomer., E., A., Mol.-Gew., Verh. beim Erhitz., Konstitut. 2 1943, 1948.

$C_{26}H_{21}O_2N_5$ [Benzoesäure-(N^{α}-phenyl-N^{β}-benzoyl-hydrazid)]-[$N^{\beta'}$-nitroso-phenylhydrazon], B., E., A. 2 2356.

$C_{26}H_{22}ON_4$ *β,γ*-Diphenyl-*α*-benzyliden-*δ*-benzoyl-tetrazan, B. bei d. Autoxydat. von Benzaldehyd-phenylhydrazon, Synth. aus d. Hydrazon + Benzolazo-benzoyl, E., A., Umlager., Redukt., Überf. in Benzoyl-[formazyl-benzol] 2 2346, 2350.

[Benzoesäure-(N^{α}-phenyl-N^{β}-benzoyl-hydrazid)]-phenylhydrazon, B., E., A., Mol.-Gew., Verb. mit Alkohol, hydrolyt. Spalt., Nitrosier. 2 2348, 2355.

$C_{26}H_{22}N_4S$ *N*-Phenyl-*N'*-[({N''^{β}-diphenyl-methylen}-hydrazino)-phenyl]-[thio-harnstoff], B., E., A. 1 330.

$C_{26}H_{24}N_4J_4$ *merichinoid.* Methyl-10-phenazoniumperjodid-10, B., E., A., Konstitut. (Polem.) 1 511; 1 1207; 2 1865.

$C_{26}H_{26}O_2N_4$ *merichinoid.* Methyl-10-phenazoniumhydroxyd-10, B., E., A., spektrochem. Verh., Zers. u. Konstitut. d. Salze (Polem.) 1 511, 521; 1 1207; 2 1865.

$C_{26}H_{27}O_3N_3$ *N*-Benzoyl-*α*-*i*-nitroso-cinchoticin, B., E., A., Spalt. 2 2302, 2307.

26 IV

C_{27}-Gruppe.

C_{28}-Gruppe.

C_{29}-Gruppe.

C_{30}-Gruppe.

$C_{30}H_{39}O_6N_4$ Verb. $C_{30}H_{39}O_6N_4$, B. aus d. Einw.-Prod. von Bromcyan auf *N*-*i*-Amyl-*O*-acetyl-nitro-?-[nor-kodein] u. Piperidin, E., A., Konstitut. 1 989.

$C_{30}H_{42}O_4N_2$ Emetäthylin (Cephaelin-äthyläther), B., E., A. d. Hydrojodids, pharmakol. Wirk. 2 2066, 2074.

$C_{30}H_{44}O_4N_2$ Emetin, Aufstell. (bzw. Bestätig.) d. Formel $C_{29}H_{40}O_4N_2$ (s. d.) 2 2058.

$C_{30}H_{51}O_{12}N_{11}$ *l*-Leucyl-triglycyl-*l*-leucyl-pentaglycyl-glycin, B., E., A., Rk. mit *d*-[*α*-Brom-*i*-caproyl]-diglycyl-glycylchlorid 1 573.

30 IV

$C_{30}H_{19}O_4N_2Cl$ Dimethyl-2.3'-amino-4'-chlor-4-[di-(anthrachinonyl-1)-amin], Theoret. zur Konstitut. u. d. färber. Eigg., Auffass. als Betain 2 2095.

$C_{30}H_{30}O_{10}N_4S_4$ *N*,*N'*-Bis-[naphthalin-2-sulfonyl]-diglycyl-*l*-cystin, B., E., A., Löslichk., Hydrolyse 2 2452, 2470.

$C_{30}H_{49}O_{12}N_{10}Br$ *d*-[*α*-Brom-*i*-caproyl]-triglycyl-*l*-leucyl-pentaglycyl-glycin, B., E., A., Einw. von NH_3 1 572.

C_{31}-Gruppe.

$C_{31}H_{30}O_2N_2$ Bis-[methyl-2-(methyl-benzoyl-amino)-4-phenyl]-methan, B., E. 2 2603.

$C_{31}H_{32}N_4S_2$ Bis-[methyl-2-(*N*-methyl-*N'*-phenyl-{thio-ureido})-4-phenyl]-methan, B., E. 2 2603.

$C_{31}H_{38}O_2N_2$ Propan-*α*,*γ*-bis-[methyl-phenyl-benzyl-ammoniumhydroxyd]. — Dibromid, B., E., A.; Überf. in d. *d*-Camphersulfonat u. *d*-Brom-camphersulfonat, Verss. zur opt. Spalt. 1 939.

$C_{31}H_{41}O_4N$ Base $C_{31}H_{41}O_4N$, B. aus d. Bis-methylhydroxyd $C_{34}H_{54}O_6N_2$ (aus Emetin), E.; A. d. Hydrochlorids 2 2069, 2077.

$C_{31}H_{42}O_4N_2$ Emetallylin (Cephaelin-allyläther), B., E. d. Hydrochlorids 2 2067, 2076.

$C_{31}H_{42}O_5N_2$ Acetyl-emetin, B. 2 2068.

$C_{31}H_{44}O_4N_2$ Emetpropylin (Cephaelin-*n*-propyläther), B., E.; A. d. Hydrochlorids; pharmakol. Wirk. 2 2066, 2075.

C_{32}-Gruppe.

$C_{32}H_{24}$ Bis-[diphenyl-methylen]-3.6-*cyclo*-hexadien-1.4 (Tetraphenyl-7.7.8.8-[chino-dimethan]), B. aus Phenyl-benzoyl-diazomethan u. *p*-Benzochinon 2 1971.

32 II

$C_{32}H_{24}N_2$ [Bis-(diphenylyl-4)-keton]-[benzyliden-hydrazon], B., E., A. 2 1927.

$C_{32}H_{30}O_8$ *akt.* *α*,*α*-Diphenyl-*O*,*O'*-dibenzoyl-dulcit, B., E., A. 2 1585, 1590.

$C_{32}H_{50}O_7$ Anhydro-[digitogensäure-äthylester], B., E., A., Mol.-Gew. 1 711.

32 III

$C_{32}H_{17}O_4N$ Oxo-11-[benzo-*3.4*-fluoren]-[carbonsäure-10-({anthrachinonyl-1'}-amid)] (*allo*-Chrysoketon-11-[carbonsäure-10-{anthrachinonyl-1'}-amid]), B., E., färber. Verh. 1 1454, 1460.

$C_{35}H_{32}O_2N_4$ [(Methoxy-4-phenyl)-(β-phenyl-β-{$N^α$-phenyl-$N^β$-benzyliden-hydrazino}-α-oxy-äthyl)-keton]-phenylhydrazon, B., E., A. 2 2787, 2795.

C_{36}-Gruppe.

$C_{36}H_{22}S$ Verb. $C_{36}H_{22}S$, B. aus Inden u. Schwefel, E., A. 1 684, 688.

$C_{36}H_{24}S$ Verb. $C_{36}H_{24}S$, B. aus Inden u. Schwefel, E., A. 1 53; 1 684.

$C_{36}H_{24}S_3$ Verb. $C_{36}H_{24}S_3$, B. aus Inden u. Schwefel, E., A. 1 684, 688.

$C_{36}H_{36}N_4$ *tetramer.* Methyl-2-indol, B., E., A., Mol.-Gew. d. — bzw. *dimer.* Bis-[methyl-2-indolyl-3]-äthers 2 2582.

$C_{36}H_{60}O_{30}$ *d*-Hexaamylose (Dextrin β), B. aus Glykogen, E., A., Brom-Addit. 1 368.

36 III

$C_{36}H_{32}O_2N_4$ *dimer.* Bis-[methyl-2-indolyl-3]-äther, B., E., A., Mol.-Gew. d. — bzw. *tetramer.* Methyl-2-indols 2 2582.

$C_{36}H_{60}O_{30}Br_2$ Hexaamylose-dibromid, B., E., A. 1 368.

C_{37}-Gruppe.

$C_{37}H_{40}O_8N_4$ *O,O'*-Pentamethylen-bis-[*N*-nitroso-(nor-morphin)], B., E., A., Redukt. 1 982.

$C_{37}H_{42}O_6N_2$ *O,O'*-Pentamethylen-bis-[nor-morphin], B., E., A., Salze, Dinitrosoverb. 1 978.

$C_{37}H_{44}O_6N_4$ *O,O'*-Pentamethylen-bis-[*N*-amino-(nor-morphin)], B., E., A. 1 982.

C_{39}-Gruppe.

$C_{39}H_{40}O_6N_4$ *O,O'*-Pentamethylen-bis-[*N*-cyan-(nor-morphin)], B., E., A., Einw. von HCl 1 978, 981.

$C_{39}H_{46}O_6N_2$ *O,O'*-Pentamethylen-di-morphin, B., E. 1 982.

C_{42}-Gruppe.

$C_{42}H_{22}O_4N_2$ Farbstoff $C_{42}H_{22}O_4N_2$, B. aus Amino-1-anthrachinon u. Chlor-2-benzaldehyd, E., A. 2 1994, 2000.

$C_{42}H_{22}O_6N_2$ Bis-[anthrachinonyl-1'-amino]-1.3-anthrachinon, B., E., A. 2 2155, 2162.

$C_{42}H_{24}O_6Cl_2$ Verb. $C_{42}H_{24}O_6Cl_2$, B. aus [Chlor-4'-benzoyl]-1-anthrachinon, E., A. 1 391.

$C_{42}H_{33}O_{15}Cr_3$ Hexabenzoato-trichromitrihydroxyd, B., E., A. von Salzen; Konstitut. 1 1003.

$C_{42}H_{71}O_{16}N_{15}$ *l*-Leucyl-triglycyl-*l*-leucyl-triglycyl-*l*-leucyl-pentaglycyl-glycin, B., E., A., Rk. mit *d*-[α-Brom-*i*-caproyl]-diglycyl-glycylchlorid 1 575.

42 IV

$C_{42}H_{69}O_{16}N_{14}Br$ *d*-[α-Brom-*i*-caproyl]-triglycyl-*l*-leucyl-triglycyl-*l*-leucyl-pentaglycyl-glycin, B., E., A., Einw. von NH_3 1 574.

C_{44}-Gruppe.

$C_{44}H_{24}S$ Verb. $C_{44}H_{24}S$ (od. $C_{45}H_{24}S$?), Pyrogen. B. aus Inden u. Schwefel, E., A. **1** 685, 689.

$C_{44}H_{32}S$ Verb. $C_{44}H_{32}S$ (od. $C_{45}H_{32}S$?), Pyrogen. B. aus Inden u. Schwefel, E., A. **1** 685, 689.

$C_{44}H_{40}O_9$ Verb. $C_{44}H_{40}O_9$, B. aus d. Verb. $C_{16}H_{24}O_5$ (aus Humulon) u. Benzoylchlorid, E., A. **1** 792.

C_{45}-Gruppe.

$C_{45}H_{24}S$ Verb. $C_{45}H_{24}S$ (od. $C_{44}H_{24}S$?), Pyrogen. B. aus Inden u. Schwefel, E., A. **1** 685, 689.

$C_{45}H_{32}S$ Verb. $C_{45}H_{32}S$ (od. $C_{44}H_{32}S$?), Pyrogen. B. aus Inden u. Schwefel, E., A. **1** 685, 689.

$C_{45}H_{72}O_{24}$ Glykosid $C_{45}H_{72}O_{24}$ (od. $C_{56}H_{90}O_{30}$), Isolier. aus »Digitalinum germanicum«, E., A. **1** 706.

C_{49}-Gruppe.

$C_{49}H_{80}O_{23}$ Gitonin, Darst. aus »Digitalinum germanicum«, E., A., Trenn. von Digitonin u. Digitalinum verum, Spalt. **1** 701, 705.

49 III

$C_{49}H_{37}O_{16}Cr_3$ Heptabenzoato-trichromidihydroxyd, B., E., A. von Salzen; Konstitut. **1** 1006.

C_{50}-Gruppe.

$C_{50}H_{36}N_2$ *N,N'*-Bis-[di-(diphenylyl-4)-methylen]-hydrazin ([Bis-diphenylyl-4-keton]-azin), B., E., A. **2** 1928.

C_{51}-Gruppe.

$C_{51}H_{56}O_7N_2$ *N,N'*-Carbonyl-bis-[phenyl-5-(tetrahydro-thebaimin)], B., E., A. **1** 1290, 1300.

C_{54}-Gruppe.

$C_{54}H_{91}O_{20}N_{19}$ *l*-Leucyl-triglycyl-*l*-leucyl-triglycyl-*l*-leucyl-triglycyl-*l*-leucyl-pentaglycyl-glycin, B., E., A. **1** 577.

54 IV

$C_{54}H_{68}O_6N_4Mg$ Chlorophyllin-b-phytylester. — Methylester (Chlorophyll b), Absorpt.-Spektr. **1** 1506.

$C_{54}H_{70}O_5N_4Mg$ Chlorophyllin-a-phytylester. — Methylester (Chlorophyll a), Absorpt.-Spektr. **1** 1506.

$C_{54}H_{89}O_{20}N_{18}Br$ *d*-[α-Brom-*i*-caproyl]-triglycyl-*l*-leucyl-triglycyl-*l*-leucyl-triglycyl-*l*-leucyl-pentaglycyl-glycin, B., E., A., Einw. von NH_3 **1** 576.

C_{55}-Gruppe.

C_{56}-Gruppe.

Das Register ist bearbeitet von *Hedw. Kuh* und *R. Stelzner*.

1916.

Bibliothek

der

Deutschen Chemischen Gesellschaft.*)

Katalog No. 32.

Abteilung I: Zeitschriften.
» II: Hand- und Lehrbücher
» III: Dissertationen und kleine Schriften

Zuwachs im Jahre 1916.

I. Zeitschriften.

Allgemeine Deutsche Polytechnische Zeitung, herausgegeben von H. Grothe. Jahrg. 1—2 (1873—74) und 7—12 (1879—84). Berlin.

Almanach der Königl. Bayrischen Akademie der Wissenschaften für das Jahr 1871. München.

American Chemical Journal, edited by I. Remsen. Vol. 1—50 (1879—1913). Gen.-Reg. 1—10, 11—20, 21—50. Baltimore.

American Chemist, Vol. 1—7. (1871—77.) New York.

American (The) Journal of Physiology. Vol. 9—39 (1903—1915). Boston.

American (The) Journal of Science. Edit. James D. and S. Dana and B. Silliman (später Edward S. Dana). III. series Vol. 21—50; IV. series Vol. 1—40 (Whole number 121—190). (1881—1915) Register zu Band 21—30. New Haven.

Analyst (The), including the proceedings of the „Society of public analysts“ Edit. by G. W. Wigner and J. Muter. Vol. 6—41 (1881—1916) nebst Index 1—20. London.

Annalen der Chemie und Pharmazie (Liebig). Bd. 1—413, Supplement 1—8 und 6 Registerbände (1—116, 117—164, 165—220, 221—276, 277—328, 329—380). Lemgo und Heidelberg 1832, Heidelberg 1833—54, Leipzig und Heidelberg 1855—92, Leipzig 1893—1916.

Annalen der Physik und Chemie (Poggendorff, Wiedemann, Drude) Bd. 52 (1841) — 356 (1916) ohne 55 nebst 2 Registern. Leipzig.

Beiblätter zu den Annalen der Physik und Chemie. Bd. 1—40. 1877—1916. Nebst Register (1—15, 16—30). Leipzig.

Annales de Chimie analytique appliquée et Revue de Chimie analytique. Directeur C. Crinon. Tome 14—21. (1909—1916.) Paris.

Annales de Chimie et de Physique. Serie 1—8, Serie 9, Bd. 1—6. (an III de la républ. — 1916). Nebst 6 Registerbänden. Paris.

Annales de l'école polytechnique de Delft. 1—3 (1885—1887). Leiden.

Annales de l'Institut Pasteur, fondées sous le patronage de Pasteur et publiées par E. Duclaux. Vol. 17—30 (1903—1916). Paris.

Annali di chimica applicata alla farmacia ed alla medicina. (G. Polli, A. Pavesi, G. Colombo.) III. serie. Vol. 74—76 (1882 bis 83). Milano. Fortsetzung s. unter Annali di chimica medico-farmaceutica etc.

---

*) Geschäftsordnung für die Bibliothek s. Seite 3113.

Annali di chimica medico-farmaceutica e di farmacologia (Fortsetzung von: Annali di chimica applicata alla medicina und Rivista di chimica medica e farmaceutica). Direttori: P. Albertoni, J. Guareschi. (A. Pavesi, G. Colombo). IV. serie. Vol. 1—24 (1885—1896). Milano. Fortgesetzt als:

Annali di farmacoterapia e chimica; Direttori P. Albertoni, J. Guareschi, L. Buriani. Vol. 27, 28. (1898.) Milano.

Annuaire de l'Académie Royale des Sciences, des Lettres et des Beaux Arts de Belgique 1870—1914 (36—80me année) (ohne 1874). Bruxelles.

Anzeiger der Akademie der Wissenschaften in Krakau. 1889—1913.

Anzeiger der Kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien. Mathem.-naturw. Klasse. 15—19 (1878—1882). unvollst. Wien.

Archiv der Pharmazie. Zeitschrift des Deutschen Apothekervereins, Bd. 83—254 (1843—1916). Reg. 1822—1857. Halle a/S.

Archiv für die gesamte Physiologie des Menschen und der Tiere. Herausg. von E. F. W. Pflüger. Bd. 24—50 (1881—91). 1 Regstrbd. (1—30). Bonn.

Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie. Herausg. von R. Böhm, E. Klebs, B. Naunyn, O. Schmiedeberg. Bd. 13—30 (1880 bis 92), 47 (1902). Leipzig.

Archiv für pathologische Anatomie und Physiologie und für klinische Medizin. Herausg. von R. Virchow. Bd. 83—130 (1881—92). Berlin.

Archiv für Physiologie (Physiol. Abt. d. Archivs f. Anat. u. Physiol.). Herausgegeben von E. du Bois-Reymond. Jahrg. 1881—92. 1 Suppl. 1892 Leipzig.

Archiv für wissenschaftliche Photographie. Herausg. von W. Eugen Englisch. I. u. II. Jahrg. (1899—1901). Halle a. S.

Archives de Pharmacie. Dirig. par C. Crinon. Bd. 1 (1886). Paris.

Archives des Sciences biologiques, publiées par l'institut impérial de médicine expérimentale à St. Pétersbourg. Tome 1—17 (1892—1913). St. Petersbourg.

Archives des Sciences physiques et naturelles. Nouvelle période. Tome 31—64. 3. période: Tome 1—34. 4. période: Tome 1—41 (1868—1916). Nebst Reg. (1846—78). Genève.

Archives néerlandaises des Sciences exactes et naturelles, publiées par la Société hollandaise des Sciences à Haarlem. Tome 1—30 (1866—97); II. Série T. 1—15 (1898—1911); III. Série T. 1—3 (1911—1915). Haarlem.

Archivio di farmacologia sperimentale e scienze affini. Bd. 14, 16—22 (1911, 1913—16). Rom.

Atti della R. Accademia dei Lincei. Serie III. Memorie della classe di scienze morale e storiche. Vol. II (1877—78). 1 Bd. — Memorie della classe dei scienze fisiche, matematiche e naturali. Vol. I (1876—77). — Vol. 19 (1879—84). Serie IV. Vol. I—VII (1884—90). Serie V. Vol. I 1895, II 1897, III 1901, IV 1904.

Atti della R. Accademia dei Lincei. Serie III. Transunti. Vol. 1 (1876—77). Vol. 2 (1877—78) bis Vol. 8 (1879—84). (Vol. 1, 2 u. 6 unvollst.). Roma.

Atti della R. Accademia dei Lincei. Rendiconti. Serie quarta: Vol. I—VII (1884/85—1889/91); Serie quinta, Vol. 1—25 (1892—1916). Roma.

Beiblätter zu den Annalen der Physik und Chemie s. Annalen der Physik und Chemie.

Beiträge zur chem. Physiologie und Pathologie, herausgegeb. von Franz Hofmeister. 1—11. Band (1902—1908). Braunschweig.

Berg- und hüttenmännische Zeitung. Redaktion Bruno Kerl und Friedrich Wimmer. Jahrg. 40—52 (1881—93). Berlin.

Bericht s. a. Jahresbericht.

Berichte der Deutschen Botanischen Gesellschaft. 21.—34. Jahrg. (1903 bis 1916). Berlin.

Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft. Jahrg. 1—49 (1868 bis 1916). Dazu 4 Generalregister (1—10, 11—20, 21—29, Autoren-Generalregister 30—40). Berlin.

Berichte der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft. 1.—26. Jahrgang (1891—1916). Berlin.

Berichte der Deutschen Physikalischen Gesellschaft. Bd. 15—18 (1913—1916). Braunschweig.

Berichte der Naturforschenden Gesellschaft zu Freiburg i/B. 1, 2 (1886—1887), 5—16 (1891—1906). Freiburg. S. auch Berichte über die Verhandlungen ders. Gesellschaft.

Bericht über die Tätigkeit der Chemischen Gesellschaft zu Würzburg. 1872—1882. Würzburg.

Berichte über die Verhandlungen der Kgl. Sächs. Gesellschaft der Wissenschaften zu Leipzig. Mathem.-physikalische Klasse. Bd. 19—67 (1867—1916). Nebst Registerband für 1846—1885 und Bd. I—XII. Leipzig.

Berichte über die Verhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft zu Freiburg i/B. (früher: der Gesellschaft für Beförderung der Naturwissenschaften etc.). Bd. 1—8 (1855—82). Freiburg i/B. Fortsetzung siehe unter: Berichte der Naturforschenden Gesellschaft zu Freiburg.

Bericht über die Verwaltung der Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie. 1886, 1888, 1891—1894, 1896—1910, 1912—1915. Berlin.

Berichte (Jahresbericht) Merck. 1896—1914. Gen.-Reg. 1—25. Darmstadt.

Berichte von Roure-Bertrand Fils. 1900—1914. Grasse.

Berichte von Schimmel & Co. Jahrg. 1877—1916. (Jahrg. 1884 u. 1893 fehlen.) Leipzig.

Berzelius' Jahresbericht s. Jahresbericht.

Biedermann's Ratgeber in Feld, Stall und Haus. Jahrg. 3—10 (1877—84). Leipzig.

Biochemisches Zentralblatt, s. Zentralblatt f. d. ges. Biologie.

Biochemische Zeitschrift, redig. von C. Neuberg. Band 1—78 (1906 bis 1917). Gen.-Reg. 1—30, 31—60. Berlin.

Bollettino Chimico Farmaceutico. Bd. 36—48 (1897—1909), 50—54 (1911—1915). Milano.

Buletinul Societati de Scinte. Bucarest. Bd. 1—9 (1892—1900). 10—17 unvollständig.

Bulletin de l'Académie Imp. des Sciences de St. Pétersbourg. Tome 20—35 (1875—93) ohne 32; 5 Série T. 1—26; 6 Série T. 1—7 (1894 bis 1913). St. Pétersbourg.

Bulletin de l'Académie Royale des Sciences des Lettres et des Beaux Arts de Belgique. 38—69me année. 2me série. Tome 27—50. 3me série. Tome 1—37 (1869—1899). 2 Registerbände (1867—95). Seit 1899: Bulletin de la classe des Sciences. 1900—1913. Bruxelles.

Bulletin de la Société Chimique de Belgique. Bd. 23—27 (1909—1913). Gand.

Bulletin de la Société Chimique de France (früher: de Paris). Bull. des séances 1858—63. II. série Tome 1—50 (1864—88). III. série 1—36 (1889—1906). IV. série 1—20 (1906—1916). Paris. 1 Registerband. (1858—74).

Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse. Tome 63—83 (1893 bis 1913). Mulhouse, Paris.

Bulletin de la Société industrielle de Rouen. Tome 1—41 (1873—1913). Nebst 1 Kartenbd. Rouen.

Bulletin des Sciences Pharmacologiques. Tome 10—23 (1904—1916). Paris.

Chemical Abstracts, published by the American Chemical Society. Bd. 1—10 (1907—1916). Easton, Pa.

Chemical News (The) and Journal of physical Science, edited by W. Crookes. Vol. 1—114 (1860—1916). Gen.-Reg. 1—100. London.

Chemiker-Kalender. Herausg. von Rud. Biedermann. I. Teil: Hülfstabellen etc. Jahrg. 1—22 (1880—1900). (Ohne 1891.) Berlin. II. Teil: Technisch-chemisches Jahrbuch. s. dort.

Chemiker-Zeitung. Jahrg. 5—40 (1881—1916). Cöthen.

Chemisch Weekblad. Orgaan van de Neederlandsche Chemische Vereeniging. 3.—13. Jahrgg. (1909—1916). Amsterdam.

Chemische (Die) Industrie. Monatsschrift, herausg. vom Verein zur Wahrung der Interessen der Chemischen Industrie Deutschlands. Red. von Emil Jacobsen; seit 1895 von M. Wiedemann. Jahrg. 1—39 (1878—1916). Berlin.

Chemische Revue über die Fett- und Harz-Industrie, redigiert von L. Allen. 10.—21. Jahrg. (1903—1914). Hamburg. Seit 1915: Chemische Umschau auf dem Gebiete der Fette, Oele, Wachse und Harze. 22.—23. Jahrg. (1915/16). Hamburg.

Chemisches Zentralblatt für die Jahre 1856—69 (= Neue Folge Jahrg. 1 bis 14); 3. u. 4. Folge, Jahrg. 1870—96). Seit 1897 herausgegeben von der Deutschen Chem. Gesellschaft. 1897—1916. Gen.-Reg. 1870—81, 1897—1901, 1902—1906 und 1907—1911. Berlin.

Chemische Zeitschrift. Herausgegeben von A. Buntrock. 1.—14. Jahrg. (1901—1915). Leipzig.

Chemisch-technisches Repertorium. Herausg. von E. Jacobsen. (1862 bis 1900). Dazu Register 1867—71, 1872—76. Berlin.

Collegium. Nr. 441—560 (1911—1916). Worms a/Rh.

Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences. Tome 1—163 (1835—1916). General-Register 1881—95. Paris.

Crells (Chemische) Annalen. 40 Bände nebst 6 Bänden: Beiträge zu den Chemischen Annalen (1784—1804). Helmstedt und Leipzig.

Deutsche Industrie-Zeitung. Jahrg. 1868—89. Chemnitz.

Dingler's polytechnisches Journal. Bd. 187—331 (1868—1916). Augsburg.

Färber-Zeitung. Herausgeg. von A. Lehne. Jahrgg 1909—1916. Berlin.

Ferrum (Forts. von Metallurgie), Bd. 10—13 (1913—16). Halle a/S.

Forschungsberichte über Lebensmittel und ihre Beziehungen zur Hygiene, über forense Chemie und Pharmakognosie. Organ der Freien Vereinigung Bayer. Vertreter der Angewandten Chemie. Herausg. von R. Emmerich (K. Goebel), A. Hilger, L. Pfeiffer, R. Sendtner. 1—4 (1894—1897). München.

Fortschritte der Chemie, Physik u. physikal. Chemie. Neue Folge des Physikalisch-chemischen Zentralblatts. Herausgeg. von H. Großmann. Bd. 1 bis 12 (1909—16). Leipzig.

Fortschritte der Teerfarben-Industrie und verw. Industriezweige von P. Friedländer; I (1877—87), II (1887—90), III (1890—94), IV (1894—97), V (1898—1901), VI (1901—1902), VII (1902—1904), VIII (1905—1907), IX (1908—1910). X (1910—1911). XI (1912—1914). Berlin.

Gazzetta chimica Italiana. Bd. 1—46 (1871—1916). Palermo.

Gummi-Zeitung. Fachblatt f. d. Gummi-, Guttapercha-, Asbest- und Celluloid-Industrie. Bd. 24—31. (1909—16). Berlin.

Helfenberger Annalen 1888—90, 1893, 1896—97, 1900—1905. Herausgegeben von Karl Dieterich. Berlin.

Jahrbuch der Chemie. Hrsggb. v. Richard Meyer. Bd. 1—25 (1891—1915). Generalregister Jahrg. 1—20 (1891—1911). Braunschweig.

Jahrbuch der K. K. Geologischen Reichsanstalt. Bd. 17—65 (1867—1915). Gen.-Reg. 41—50. Wien.

Jahrbuch der organischen Chemie. 1.—3. Jahrg. (1907—1909). Herausg. von J. Schmidt. Stuttgart.

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik, herausgeg. von J. Stark. Band 1—13 (1904—1916). Leipzig.

Jahrbuch der Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei. Bd. 1—15 (1898—1912). Berlin.

Jahrbuch des Vereins der Spiritus-Fabrikanten in Deutschland. 1.—14. Bd. (1901—1914). Berlin.

Jahrbuch für Photographie und Reproduktionstechnik für das Jahr 1890, 1893, 1895. Hrgbn. v. J. M. Eder. Halle a. S.

Jahresbericht des Physikalischen Vereins zu Frankfurt a/M. für das Rechnungsjahr 1864—1913. Frankfurt a/M.

Jahresbericht über die Fortschritte auf dem Gebiete der reinen Chemie. Herausg. von H. Städel. Jahrg. 1—3 (1873—75). Tübingen.

Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften. Begründet von Liebig, Kopp. Herausgegeb. von J. Tröger und E. Baur. Jahrg. 1847—1910. Nebst 10 Registerbänden 1847—1910 (1849—1913). Gießen (Braunschweig).

Jahresbericht über die Fortschritte der Chemischen Technologie von J. R. Wagner. Jahrg. 1—57 (1855—86). Fortgesetzt von Ferd. Fischer. Jahrg. 1887—1912. Leipzig.

Jahresbericht über die Fortschritte der physischen Wissenschaften von Jacob Berzelius. Jahrgang 1—27 (1822—48). Sach- und Namen-Reg. zu 1—17. Tübingen.

Jahresbericht über die Fortschritte der Untersuchung der Nahrungs- und Genussmittel von H. Beckurts. 5. und 6. Jahrg. (1895 und 1896). Göttingen.

Jahresbericht über die Untersuchungen und Fortschritte auf dem Gesamtgebiet der Zuckerfabrikation; von C. Scheibler und K. Stammer. Jahrgang 1—6 und 12 (1861—66 und 1872). Breslau, Braunschweig.

Jenaische Zeitschrift für Naturwissenschaften. 31.—41. Band (1897 bis 1907). Jena.

Journal and Proceedings of the Royal Society of New-South-Wales. Vol. 10—47 (1876—1913). Sydney.

Journal de Chimie Physique, Electrochimie, Thermochimie, Radiochimie, Mécanique chimique, Stoechiométrie. Publié par Ph-A. Guye. Tome 1—14. (1903—16). Genève, Paris.

Journal de Pharmacie et de Chimie. [6] 27—30 [7] 1—14 (1908—1916). M. Bourquelot. Paris.

Journal de physique théorique et appliquée (D'Almeida, E. Bouty, A. Cornu, E. Mascart, A. Potier). Tome 10 (1881). 2. série (1882—91). 3. série (1892—1901). 4. série (1902—10). 5. série 1—3 (1911—13). Paris.

Journal der Russischen Physiko-chemischen Gesellschaft (in russ. Sprache). Bd. 7—46 (1875—1914). St. Petersburg.

Journal für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung. Organ d. Deutschen Vereins von Gas- u. Wasserfachmännern. Herausgeg. von H. Bunte. Bd. 52 bis 59 (1909—1916). München und Berlin.

Journal für Landwirtschaft. Bd. 58—64 (1910—1916). Berlin.

Journal für praktische Chemie. Bd. 1—108 (1834—69). Neue Folge, herausgegeb. von H. Kolbe, resp. E. v. Meyer. Bd. 1—93 (1870—1916). Leipzig.

Journal of Biological Chemistry. (J. J. Habel, C. A. Herter) Vol. 1-24 (1905—16). Baltimore.

Journal of Industrial and Engeneering Chemistry. Published by the American Chemical Society. Bd. 1—7 (1909—15). Easton. Pa.

Journal of the American Chemical Society. Vol. 1—38 (1879—1916). New-York.

Journal of the Chemical Society of London. Vol. 1—110 (1841—1916). General-Register 1841—72, 1873—82, 1883—92 u. 1893—1902. London.

Journal (The) of the College of Science, Imperial University, Japan. Vol. 1—15 unvollständig (1887—1900). Tokio, Japan.

Journal (The) of Physical Chemistry, edit. by B. Bancroft and E. Trevor. Vol. 1—18 (1896—1914). Ithaka N. Y.

Journal (The) of Physiology, edited by M. Foster u. J. N. Langley. Vol. 29—50 (1903—1916) London.

Journal of the Society of Chemical Industry. Vol. 1—35 (1882—1916). Manchester.

Kolloid-Zeitschrift (Forts. der Zeitschr. für Chemie und Industrie der Kolloide), Bd. 12—19 (1913—16). Dresden, Leipzig.

Kolloidchemische Beihefte. Bd. 1—8 (1909—16). Dresden, Leipzig.

Koninglijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam. Bd. 18—25 (1909—1916). Amsterdam.

Landwirtschaftlich-chemische (Die) Versuchsstation am Polytechnikum zu Riga. G. Thoms. (1872/73 bis 1880/81, 1886/87 bis 1889/90.) Riga, Moskau, Odessa.

Landwirtschaftliche Jahrbücher, herausgegeben von H. v. Nathusius und C. v. Salviati, später H. Thiel. Bd. 1—6, 8—49 (1872—1916). Berlin.

Landwirtschaftlichen (Die) Versuchsstationen. (Nobbe.) Bd. 26—88 (1881—1916). Berlin.

Literatur-Register der organischen Chemie, geordn. nach M. M. Richters Formelsystem. Herausgegeb. von der Deutsch. Chem. Gesellsch., redigiert von R. Stelzner. I. Band, Literatur 1910/11. Braunschweig 1913.

Marktbericht (Der). Beilage der Zeitschrift: Organ des Zentralvereins für Rübenzuckerindustrie in der Österr.-ungar. Monarchie. Jahrg. 15—30 (1877—87). Wien. Fortsetzung s. unter: Wochenschrift des Zentralvereins etc.

Mémoires de physique et de chimie de la société d'Arcueil. 1807 bis 1809. Paris.

Memoirs of the literary and philosophical Society of Manchester. Jahrgg. 1865—1895 (unvollständig), 1896—1912. London, Paris, Manchester.

Metall und Erz (Forts. von Metallurgie), Bd. 10—13 (1913—16). Halle a S.

Metallurgie. Zeitschrift für die gesamte Hüttenkunde. Herausgeg. von W. Borchers und F. Wüst. 1.—9. Jahrg. (1904—12). Halle a. S. Forts. s. unter Metall und Erz bezw. Ferrum.

Milchwirtschaftliches Zentralblatt. 7. Jahrg. (1911), 41.—45. Jahrg. (1912 bis 1916). Greifswald.

Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene. Bd. 1—7 (1910—1916). Bern.

Mitteilungen aus dem Kgl. Materialprüfungsamt. Band 22—33 (1904—1916). Gr. Lichterfelde.

Mitteilungen aus der Zentralstelle für wissenschaftlich-technische Untersuchungen. Heft 1—4 (1900—1904). Neu-Babelsberg bei Berlin.

Mitteilungen der Naturforschenden Gesellschaft zu Bern aus den Jahren 1850—1901 (ohne 1898). No. 167—1518. Bern.

Mitteilungen des Technologischen Gewerbe-Museums in Wien. Redakteur: H. R. v. Perger. II. Folge 1885 1, 4; III. F. 1886 2—4; Neue Folge I 1887 1—4, II 1888 1, 2; III 1889 1—4; IV 1890 1—4; Jahrg. 1—21 (1891—1911) und 31. Jahresbericht 1909/10. Wien.

Mitteilungen zur Geschichte der Medizin und der Naturwissenschaften; redig. von S. Günther u. K. Sudhof. Bd. 1—15 (1902—1916). Leipzig und Hamburg.

Monatsberichte der Königl. Preuß. Akademie der Wissenschaften zu Berlin aus den Jahren 1858—81 und 1 Registerbd. (1859—73, 1874 bis 1881 umfassend). Berlin. s. a. Sitzungsberichte derselben.

Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften. Gesammelte Abhandlungen aus den Sitzungsberichten der Kaiserl. Akademie der Wissenschaften. Bd. 1—37 (1880—1916). Nebst 3 Registern: Bd. 1—10, 11—22, 23—30. Wien.

Moniteur scientifique; fondé et dirigé par Quesneville (depuis 1890: dirigé par Schutzenberger et G. Quesneville). Tome 1—83 (1857—1916). Paris.

Naturforscher (Der). Herausg. von W. Sklarek. Jahrg. 1—18 (1868—1885) (ohne 5). Berlin.

Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paläontologie. Herausgeg. von M. Bauer, E. Koken, Th. Liebisch. Jahrgang 1910—1916. Stuttgart.

Österr. Chemikerzeitung, herausgeg. von H. Heger und E. Stiaßny. Jahrg. 1—19 (1898—1916). Wien.

Österr.-ungarische Zeitschrift für Zuckerindustrie und Landwirtschaft (früher: Organ des Zentralvereins f. Rübenzuckerindustrie in der österr.-ungar. Monarchie). N. F. 6.—45. Jahrg. (1888—1916). Reg. 17—25. Wien.

Patentschrift (Deutsche) chemischen Inhalts. Herausgegeben vom Kaiserlichen Patentamt. Nr. 108761—295354. (1900—16.) Berlin.

Petroleum. Zeitschr. f. d. gesamten Interessen d. Petroleum-Industrie u. des Petroleum-Handels. 4.—11. Jahrg. (1908—1916). Berlin-Wien-London.

Pharmaceutical Journal and Transactions. [3] 11—25, [4] 1—43 (1880 bis 1916). London.

Pharmazeutische Zeitschrift für Rußland. Red. von E. Johanson. Jahrg. 20—27 (1881—88). St. Petersburg.

Pharmazeutische Zeitung, redigiert von H. Böttcher. 48.—61. Jahrg. (1903—1916) Berlin.

Pharmazeutische Zentralhalle für Deutschland. Herausg. von H. Hager und Ew. Geißler. Jahrg. 23—57 (1882—1916). Gen.-Reg. 46—50. Berlin.

Philosophical Magazine (The London, Edinburgh and Dublin) and Journal of Sciences. 5 Series Vol. 11—50. 6 Series Vol. 1—31 (1881—1916). London.

Philosophical Transactions of the Royal Society of London. 141—213 (1851—1914). (Bd. 170—78, 191 fehlen.)

Physikalische Zeitschrift, herausgeg. von E. Riecke und H. Th. Simon. Jahrg. 1—17 (1900—1916). Leipzig.

Polytechnisches Notizblatt, herausg. u. redig. von R. Böttger. Jahrg. 29—40. 1874—85. 1 Registerbd. Frankfurt a/M.

Proceedings of the Cambridge philosophical Society. 11—12 (1900 bis 1904); 15—17 (1908—13). Cambridge.

Proceedings of the Chemical Society. Edited by the Secretaries. Vol. 1—30 (Bd. 1—14 unvollständig). (1885—1914). London.

Proceedings of the Literary and Philosophical Society of Manchester. Vol. 3—26. Session 1862—87. Manchester.

Proceedings of the Philosophical Society of Glasgow. Vol. 1—23. (1841—92). Vol. 25—42 (1893—1911); Index, Vol. 1—20. Glasgow.

Proceedings of the Royal Institution. Bd. 6—11 (1872—87). London.

Proceedings of the Royal Society of London. Vol. 1—92 A bezw. 89 B (1800—1916). London.

Radium (Le), redig. von J. Danne. Bd. 1—10 (1904—1913). Paris.

Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas par W. A. van Dorp, Franchimont etc. Bd. 1—36 (1882—1916). Leide.

Répertoire de Chimie appliquée. Compte rendu des applications de la chimie en France et à l'étranger par Ch. Barreswil. 1860—63. Paris.

Répertoire de Chimie pure. Compte rendu des progrès de chimie pure en France et à l'étranger par Ad. Wurtz: d'octobre 1858—61; par Ad. Wurtz et F. le Blanc: 1862. 1—4. année (1859—63). Paris.

Répertoire de Pharmacie et de Chimie médicale réunies. Recueil pratique dirigé par Eug. Lebaigue (später Ch. Thomas). (Nouv. série.) Tome 6—12 (1878—84). Paris.

Repertorium der analytischen Chemie für Handel, Gewerbe und öffentliche Gesundheitspflege. (Organ des Vereins d. Analyt. Chemiker.) Bd. 2—7 (1882 bis 87). Hamburg. Leipzig.

Repertorium der technischen Literatur. Herausg. von Bruno Kerl. Neue Folge, die Jahre 1854—68 umfass. 2 Bde. Die Jahre 1869—73 umfass. 2 Bde. Jahrg. 1874/75—1878. 4 Bde. Leipzig.

Repertorium (Neues) für Pharmazie. Herausg. von L. A. Buchner. Bd. 17—25 (1868—76). München.

Report etc. s. auch unter Annual Report etc.

Report of the Meetings of the British Association for the advancement of sciences. 1865—71, 1873—76, 1887—94, 1896—1901, 1903. London.

Report of the Pennsylvania State College. Agricultural chemistry and agricultural experimental Work. For the year 1886, 1888—1892^I, 1894^II, 1897, 1898—1901 (unvollständig). Harrisburg.

Revue générale de Chimie pure et appliqué. Herausgeg. von F. Jaubert. 6—16 (1903—1913). Paris.

Revue scientifique (de la France et de l'étranger) (Revue rose). Jahrg. 1—50 (1870—1912). Paris.

Sitzungsberichte der Königl. Bayrischen Akademie der Wissenschaften zu München. Jahrg. 1868—70. 6 Bde.

— der Math.-phys. Klasse derselben Akademie. 1—45 (1871—1915). Nebst Inhaltsverzeichnis von 1860—70, 1886—99. München.

Sitzungsberichte der Königl. Preußischen Akademie der Wissenschaften zu Berlin. 1882—1916. Vergl. auch: Monatsberichte ders. Akademie.

Sitzungsberichte der Mathem.-naturwiss. Klasse der Kaiserl. Akademie der Wissenschaften. Bd. 57—124. Jahrg. 1868—1915. Nebst 1 Karten- und 1 Reg.-Band 101—105. Wien.

Sitzungsberichte der Medizin.-physikalischen (später: Physikalisch-medizinischen) Societät zu Erlangen. 1.—37., 41.—44. Band (1865—1905, 1909—1912). Erlangen.

Vergl. Verhandlungen derselben Gesellschaft.

Skandinavisches Archiv für Physiologie, herausgegeben von R. Tigerstedt. 16.—33. Band (1905—1916). Leipzig.

Stahl und Eisen. Zeitschrift für das deutsche Eisenhüttenwesen. Redigiert von E. Schrödter u. W. Beumer. 29.—36. Jahrg. (1909—16). Düsseldorf.

Stazioni (Le) Sperimentali Agrarie Italiane. Herausgegeben von G. B. de Toni. Vol. 42—49 (1909—1916). Modena.

Supplemento annuale alla enciclopedia di chimica scientifica e industriale Dir. dal Dr. J. Guareschi 1884—1914. Torino.

Technisch-chemisches Jahrbuch. Herausgegeb. von Rud. Biedermann. Jahrg. 1—18, 20 (1881—1898), 22—27 (1899—1904). Berlin. (Die ersten 3 Jahrgänge sind als II. Teile des Chemiker-Kalenders erschienen.)

The technological quarterly and proceedings of the Society of Arts. Vol. 5—21 (1892—1908). Boston.

Transactions of the American Institute of Mining Engineers. Vol. 1 bis 3, 5—45 (1871—1914). Nebst Index 1—15, 21—25. Philadelphia.

Verhandlungen der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte. 63.—85. Versammlung. Herausgg. von A. Wangerin. (1890—1913.) Leipzig.

Verhandlungen der K. K. Geologischen Reichsanstalt. Jahrg. 1867—1916. Nebst Registerbd. für 1860—70. Wien.

Verhandlungen der Phys.-medizin. Societät zu Erlangen. 1.—2. Heft (Mai 1865—Mai 1870). Erlangen. 1 Bd.

Verhandlungen der Physiologischen Gesellschaft zu Berlin. 1886/7 bis 1898/99. Berlin.

Verhandlungen der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft. 41.—89. Versammlung. 1856—1906. Nebst Comptes rendus des travaux présentés à la 65 (— 90)me session de la Société Helvétique des sciences naturelles (1882—1908).

Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleißes (in Preußen). Jahrg. 47—95 (1868—1916). Berlin.

Vierteljahresschrift der Naturforschenden Gesellschaft zu Zürich. Jahrg. 1—11, 13—56, (1856—66, 1868—1914.) Nebst Register. (1892). Zürich.

Vierteljahresschrift für Öffentliche Gesundheitspflege von G. Varrentrapp, A. Spiess und M. Pistor. Bd. 2—24 (1870—92). (Register für 1—10 und 11—20.) Nebst Supplementen zu Band 17—23. Braunschweig.

Vierteljahresschrift für praktische Pharmazie von Wittstein. Bd. 17 bis 22 (1868—73). 6 Bde. München.

Wochenschrift des Zentralvereins für Rübenzuckerindustrie in der Österr.-ungar. Monarchie. 26.—54. Jahrg. (1888—1916). Wien. (Als Fortsetzung des Marktberichtes; s. daselbst.)

Wochenschrift für Brauerei, herausgegeben von M. Delbrück und W. Windisch. 22.—33. Jahrg. (1905—1916). Berlin.

Zeitschrift des Vereins der Deutschen Zucker-Industrie, redigiert von A. Herzfeld. 53.—67. Band. Neue Folge. (1903—1916). Gen.-Reg. 1893 bis 1902, 1903—1912. Berlin.

Zeitschrift für analytische Chemie. Herausg. von R. Fresenius. Jahrg. 1—55 (1862—1916). Register 1—10, 11—20, 21—30, 31—40, 41—50. Wiesbaden.

Zeitschrift für angewandte Chemie. Organ des Vereins Deutscher Chemiker. Jahrg. 1—29 (1888—1916). Gen.-Reg. 1887—1907. Berlin.

Zeitschrift für anorganische Chemie. Herausgegeb. von G. Krüß; seit 1895 von R. Lorenz. Bd. 1—96 (1892—1916). Hamburg und Leipzig.

Zeitschrift für Biologie, von L. Buhl, M. v. Pettenkofer, C. Voit. Bd. 16—67 (1880—1916). München und Leipzig.

Zeitschrift für Chemie (und Pharmazie). Erlenmeyer. 5.—7. Jahrg. 3 Bde. Heidelberg 1862—64. In neuer Folge unter dem Titel:

Zeitschrift für Chemie (Archiv für das Gesamtgebiet der Wissenschaft). Beilstein, Fittig, Hübner. Bd. 1—7 (der ganzen Reihe Bd. 8—14). 8 Bde. Leipzig 1865—71.

Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide. Herausgeg von W. Ostwald. Bd. 1—11 (1906—12). Dresden. Seit 1913: Kolloid-Zeitschrift.

Zeitschrift für chemische Apparatenkunde. Herausgeg. von Ph. Schuberg. Jahrg. 1—3 (1906—1908). Berlin.

Zeitschrift für das gesamte Brauwesen. Organ der Wissenschaftlichen Station für Brauerei in München. Herausg. von K. Lintner-L. Aubry. Redigiert von G. Holzner. Jahrg. 1—39 (1878—1916). München und Leipzig.

Zeitschrift für das gesamte Schieß- und Sprengstoffwesen. Herausgeg. von R. Escales. Bd. 1—11 (1906—16). München.

Zeitschrift für den physikalischen und chemischen Unterricht. Unter Mitwirkg. von E. Mach hrgegbn. von Fr. Poske; 1.—29. Jahrg. (1888 bis 1916). Gen. Reg. 9—20. Berlin.

Zeitschrift für Elektrochemie. Herausg. von W. Borchers. 1.—22. Jahrg. (1894—1916). Gen.-Reg. 1—10. Halle a/S.

Zeitschrift für experimentelle Pathologie und Therapie. Bd. 6—18 (1909—1916). Berlin.

Zeitschrift für Farben-Industrie. Herausgegeben von A. Buntrock. Band 1—15 (1902—1916). Braunschweig.

Zeitschrift für Hygiene. Herausgeg. von R. Koch und C. Flügge. Bd. 1 (1886). Leipzig.

Zeitschrift für Instrumentenkunde. Organ für Mitteilungen aus dem gesamten Gebiet der wissenschaftlichen Technik. Herausg. von Abbe etc. (Mit Beiblatt: Deutsche Mechaniker-Zeitung). Jahrgang 1—36 (1881—1916). Berlin.

Zeitschrift für Krystallographie; herausgeg. v. P. Groth. Bd. 1—55 (1877 bis 1915). Nebst Reg. 1—40; Sachreg. 1—50. Leipzig.

Zeitschrift für öffentliche Chemie, redigiert von R. Riechelmann. 8. bis 22. Jahrg. (1902—1916). Plauen.

Zeitschrift für physikalische Chemie. Begründet v. W. Ostwald u. J. H. van't Hoff. Bd. 1—91 (1887—1916) und Register. Leipzig.

Zeitschrift für physiologische Chemie. Begründet von Hoppe-Seyler; Redakteur A. Kossel. Bd. 1—98 (1877—1916). Register zu Bd. 1—30, 31—60. Berlin.

Zeitschrift für praktische Geologie. Bd. 18—24 (1910—1916). Berlin.

Zeitschrift (Neue) für Rübenzuckerindustrie. Herausgegeben von C. Scheibler. Bd. 1—38 (1878—97). Nebst Register für 1—20. Berlin.

Zeitschrift für Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel, sowie der Gebrauchsgegenstände. Herausgegeben von K. v. Buchka, A. Hilger, J. König. Bd. 1—32 (1898—1916). Berlin.

Zeitschrift für wissenschaftliche Mikroskopie, herausgegeben von E. Küster. 21.—33. Band (1904—1916). Leipzig.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie. Herausg. von K. Schaum. Bd. 7—16 (1909—16). Leipzig.

Zeitschrift für Zuckerindustrie in Böhmen; redigiert von Dr. M. Névole. Jahrg. 1—40 (1876—1916). Reg. 1—25. Prag.

Zentralblatt für Agrikulturchemie und rationellen Wirtschaftsbetrieb herausg. von Rich. Biedermann. Bd. 7—12 (1875—1877). Jahrg. 7—45 (1878—1916). Generalregister zu Band 1—25. Leipzig.

Zentralblatt für Bakteriologie und Parasitenkunde, herausgeg. von O. Uhlworm und E. C. Hansen. 10.—46. Band (1903—1916). Gen.-Reg. 21—30, 31—40. Jena.

Zentralblatt für die gesamte Biologie, herausgegeben von C. Oppenheimer. 1. Abt.: Biochemisches Zentralblatt Bd. 1—4 (1903—1906). Neue Folge: Zentralblatt für Biochemie und Biophysik, Bd. 14—18 (1912—16). Leipzig.

Zentralblatt für die Medizinischen Wissenschaften. Redigiert von H. Kronecker und H. Senator. Bd. 19—29. Jahrg. 1881—91. Berlin.

Zentralblatt für Mineralogie, Geologie und Palaeontologie (Bauer, Koken, Liebisch). Jahrgang 1902—1916. Stuttgart.

Zentralblatt für Physiologie. Unter Mitwirkung d. Physiol. Gesellschaft zu Berlin herausgegeben von Du Bois-Reymond und Kreidl. Bd. 1—31 (1887—1916). Leipzig, Wien.

II. Lehrbücher und größere Werke.

Kat.-Nummer.

1820. Arzneibuch für das Deutsche Reich, Ergänzungsbuch, Berlin 1916.

2323. Askenasy, P. Einführung in die technische Elektrochemie. 2. Band. Braunschweig 1916.

2314. Bertelsmann, W. Die Technologie der Cyanverbindungen. München und Berlin 1906.

2331. Cederberg, I. W. Die thermodynamische Berechnung. Berlin 1916.

2312. Engler, C. u. Höfer, H. v. Das Erdöl.
Band I und Tabellen. Leipzig 1913.
„ II „ 1909.
„ III „ 1911.
„ IV „ 1916.

2236. Feitler, S. Gärungstechnik. II. Abteilung: Die Spiritusindustrie. Wien und Leipzig 1915.

2320. Ferchland, P. u. Rehländer, P. Die elektrochemischen Reichspatente. Halle 1906.

2336. Fonrobert, E. Das Ozon. Stuttgart 1916.

2335. Freundlich, E. Die Grundlagen der Einsteinschen Gravitationstheorie. Berlin 1916.

2319. Gadamer, J. Lehrbuch der chemischen Toxikologie; Anleitung zur Ausmittlung der Gifte. Göttingen 1909.

2040. Gildemeister, E. u. Hoffmann, Fr. Die ätherischen Öle. 2. Auflage, von E. Gildemeister. III. Band. Miltitz bei Leipzig 1916.

2330. Glikin, W. Methodik der Stoffwechselanalyse. Leipzig 1916.

1880. Gmelin-Krauts Handbuch der anorganischen Chemie. 7. Auflage. Herausgegeben von C. Friedheim † und F. Peters. 195., 196., 197. und 198. Lieferung. Heidelberg 1916.

2334. Handwörterbuch der Naturwissenschaften. 10 Bände. Jena 1912—1915.

2315. Harries, C. Untersuchungen über das Ozon und seine Einwirkung auf organische Verbindungen (1903—1916). Berlin 1916.

2318. Hjelt, E. Geschichte der organischen Chemie. Von ältester Zeit bis zur Gegenwart. Braunschweig 1916.

820. Hoffmann, M. K. Lexikon der anorganischen Verbindungen unter Berücksichtigung von Additionsverbindungen mit organischen Komponenten. Bd. I, Lieferung 12—13. Abteilung Thallium bis Kupfer, Nr. 29—30. Leipzig 1916.

2317. Holleman, A. F. Einfache Versuche auf dem Gebiete der organischen Chemie. Leipzig 1916.

2295. Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie. Abhandlungen: III. Band. Oktober 1914 bis Oktober 1915. Berlin-Dahlem.

1742. Klein, J. Chemie, Anorganischer Teil. Sammlung Göschen. Berlin und Leipzig 1915.

1877. Klimont, J. Die neueren synthetischen Verfahren der Fettindustrie. Leipzig 1916.

Kat.-Nummer.

2329. Kobert, R. Lehrbuch der Intoxikationen. 2 Bände. Stuttgart 1902.
773. Kremann, R. Die Eigenschaften der binären Flüssigkeitsgemische. Ein Beitrag zur Theorie der konzentrierten Systeme. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge (Ahrens-Herz). Band 23. Stuttgart 1916.
2322. Lange, O. Chemisch-technische Vorschriften. Leipzig 1916.
2327. Lunge, G. Handbuch der Schwefelsäure-Fabrikation und ihrer Nebenzweige. 2 Bände. Braunschweig 1916.
2324. Mathesius, W. Die physikalischen und chemischen Grundlagen des Eisenhüttenwesens Leipzig 1916.
2337. Matschoss, C. Werner Siemens. Ein kurzgefaßtes Lebensbild nebst einer Anzahl seiner Briefe. Berlin 1916.
2316. Meyer, H. Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen. Berlin 1916.
2325. Meyer, H. H. u. Gottlieb, R. Die experimentelle Pharmakologie als Grundlage der Arzneibehandlung. Berlin und Wien 1914.
661. Meyer, V. u. Jacobson, P. Lehrbuch der organischen Chemie. Herausgegeben von P. Jacobson. II. Bd.: Cyclische Verbindungen — Naturstoffe. 3. Teil: Heterocyclische Verbindungen. 2. Abtlg. 1. u. 2. Auflage. Leipzig 1916.
2326. Michels, W. und Przibylla, C Die Kalirohsalze, ihre Gewinnung und Verarbeitung. Leipzig 1916.
2333. Pregl, F. Die quantitative organische Mikroanalyse. Berlin 1917.
773. Röhmann, F. Die Chemie der Cerealien in Beziehung zur Physiologie und Pathologie. Samml. chem. u. chem.-techn. Vorträge (Ahrens-Herz). Bd. 22. Stuttgart 1916.
2328. Rose, F. Die Mineralfarben und die durch Mineralstoffe erzeugten Färbungen. Leipzig 1916.
1899. Roth, W. A. Physikalisch-chemische Übungen. 2. Auflage. Leipzig 1916.
2332. Silbermann, Th. Der Weltanfang nnd die Bildung von Energien und Stoffen. Halle 1917.
1933. Simonis, H. Die Cumarine. Stuttgart 1916.
2321. Travers, M. W. Experimentelle Untersuchung von Gasen. Braunschweig 1905.
2266. Ullmann, F. Enzyklopädie der technischen Chemie. Berlin und Wien 1916. 4. Band: Diäthylamin — Essigäther.
2213. Vanino, L. Handbuch der präparativen Chemie. II. Bd.: Organischer Teil. Stuttgart 1914.
2313. Vernon, H. I. Die Theorie der Wheatstoneschen Brückenschaltung bei Anwendung von Wechselströmen. II. Die Destillation des Wassers. Zürich 1914.

III. Kleinere Schriften, Dissertationen etc.

9003. Arnold, K. Über 1.4-Kresol-3-mercaptan. Marburg 1915.
9004. Beckh, E. Über elektrolytische Herstellung von Bronze. Erlangen 1914.
9005. Beiersdorf & Co., P. Die Entwicklung der Firma. Hamburg 1915.
9006. Beneschovsky, Ad. Säurezahl-Bestimmungen im Rohfett von Ölsaaten, Zwischenprodukten und Futterkuchen. Görz 1916.
9007. Beyer, E. Studien in der Gruppe der Naphthoflavone. Bern 1916.
9008. Borsche, E. Zur Kenntnis mehrfach alkylierter Phenole und ihrer Äther. Marburg 1915.
9009. Brandt, R. Über das metallische Calcium und seine Anwendung in der Gasanalyse. Leipzig 1915.
9010. Brauerbund, Der Deutsche. Kriegsnummer. 9. Heft der Veröffentlichungen. Berlin 1916.
9011. Bureau of Standards. Zirkular No. 58: Invar and related nickel steels. Washington 1916.

Kat.-Nummer.

9012. Bureau of Standards. Zirkular No. 61: Some foreign specifications for railway materials. Washington 1916.

9013. Bygdén, A. Silicium als Vertreter des Kohlenstoffs organischer Verbindungen. Upsala 1916.

9014. Chemisches Staatslaboratorium Hamburg. Bericht für das Jahr 1914. Hamburg 1915.

9015. Chemnitius, F. I. Über die Halochromie von methoxylierten Triphenylmethan-Derivaten und verwandten Verbindungen. — II. Zur Kenntnis der Fluoresceinäther. Leipzig 1916.

9016. Dafert, F. W. und Uhl, A. Notiz über Phospham. Wien 1916.

9017. Dereser, R. Über das 2-Naphthol-6-mercaptan. Marburg 1915.

9018. Deutsche Bücherei des Börsenvereins der Deutschen Buchhändler. Denkschrift zur Einweihung. Leipzig 1916.

9019. Deutsche Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie. Bericht über die XXII. Hauptversammlung. Berlin 1915.

9020. Deutsches Museum. Verwaltungsbericht 1914—1915. München.

9021. Dietz, W. Über die Autoxydation von Hydrazonen. Erlangen 1914.

9022. Donner, A. Über Dampfkessel-Speisung. Berlin 1914.

9023. Eder, Jos. M. Sensibilisierungsspektren von Pflanzenfarbstoffen auf Bromsilber-Kollodium. Wien 1915.

9024. Eder, Jos. M. Das Bogenspektrum des Yttriums, des Erbiums und ihrer Zwischenfraktion. Wien 1916.

9025. Eder, Jos. M. Das Bogenspektrum des Samariums. Wien 1916.

9026. Eichler, H. Der Einfluß der Gase auf den lichtelektrischen Effekt. Münster 1916.

9027. Einsler, O. Untersuchungen im Schaufelspalt bei Francis-Turbinen mit Drehschaufel-Regulierung. Berlin 1915.

9028. Erzinger, L. Über den Aufbau alkylierter und anderer Cumarine aus Äpfelsäure und Methyl-äpfelsäure. Berlin 1916.

9029. Färber, E. Polymere des Indens und einiger Derivate des 3-Keto-pentadiens. Leipzig 1916.

9030. Feifel, E. Über die veränderliche, nicht stationäre Strömung in offenen Gerinnen, insbesondere über Schwingungen in Turbinen-Triebkanälen. Berlin 1915.

9031. Fichter, Fr. Überblick über die wissenschaftlichen Arbeiten Alfred Werners. Basel 1914.

9032. Fildermann, J. Über die Kondensation von β-Phenyl-hydracrylsäure mit Phenolen zu Phenyl-hydrocumarinen. Berlin 1916.

9033. Fleck, K. Zur Kenntnis der Stanno- und Plumbo-alkalidoppelhalogenide. Bonn 1915.

9034. Fleischhauer, C. Über Ringveränderungen bei der Wasserabspaltung aus cyclischen Pinakolin-alkoholen. Bonn 1915.

9035. Germershausen, W. Über die Elektronen-Emission des Calciumoxyds in Gasen und im extremen Vakuum. Leipzig 1916.

9036. Gierisch, W. Über die chemische Natur der Katalase. Leipzig 1916.

9037. Großmann, C. Über Sulfophosphine und Derivate der Sulfo- und Selenophosphorsäure. Marburg 1915.

9038. Haimann, G. A. Beitrag zur Kenntnis der Abhängigkeit des Wirkungsgrades von den Umdrehungszahlen einer Kreiselpumpe auf Grund von Versuchen. Berlin 1916.

9039. Hartogh, F. E. Beitrag zur Chemie der Mineralöle nebst einem Anhange, die Literatur über die Mineralöle enthaltend. Bonn 1908.

9040. Heber, K. Über gehärtete Öle. Leipzig 1915.

9041. Heine, H. I. Über die Konstitution der Acyl-anthranile und des Anthranils. — II. Zur Kenntnis des Oxindols. Leipzig 1916.

9042. Heinze, R. Über die Bestimmung kleiner Quecksilbermengen in großem Volumen, insbesondere in gesättigten Lösungen von Calomel. Leipzig 1915.

9043. Heyn, W. Beitrag zur Theorie der Geschwindigkeitsmesser mit Reibungsgetriebe. Berlin 1916.

Kat.-Nummer.

9044. Hirzel, H. Über Keten-carbonester. Beiträge zur Kenntnis der aliphatischen Diazoverbindungen. Zürich 1916.

9045. Hjelt, E. Minneestal över Lektorn Doktor Gustaf Otto Mattsson. Helsingfors 1915.

9046. Hoogewerff, M. S. Notice sur la vie et les travaux de W. A. van Dorp. Wassenaar 1915.

9047. Horwitz, H. Th. Entwicklungsgeschichte der Traglager. Berlin 1914.

9048. Johannes, W. Über die Einwirkung von *p*-Nitrosobasen auf Hydrazine. Erlangen 1915.

9049. John Crerar Library. Einundzwanzigster Jahresbericht 1915. Chicago 1916.

9050. Kahn, G. Untersuchungen in der Reihe des 5.2-Nitro-tolylmercaptans. Marburg 1914.

9051. Kirchner, K. H. Über den 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazol-4-*p*-azobenzoesäuremethylester und seine Thio-, Anilo- und anderen Derivate. Rostock 1916.

9052. Klosmann, J. Über das 4-Amido-selenopyrin und die 4-Azoverbindungen des Anti-, Thio- und Anilopyrins. Rostock 1916.

9053. Krämer, F. Über Hydrate und Salze von Aldehyden und Ketonen. Leipzig 1915.

9054. Loew, O. Zur chemischen Physiologie des Kalks bei Mensch und Tier. München 1916.

9055. Maly, V. Der Calciumcarbid-Gehalt des Kalkstickstoffs. Linz 1916.

9056. Pitschel, H. Der Druckeinfluß auf die Löslichkeit von Salzen in Wasser. Leipzig 1916.

9057. Raab, R. Phosphornitrilchlorid und Trimetaphosphimsäuren. Erlangen 1914.

9058. Ripper, M. Bericht über die Tätigkeit der k. k. landwirtschaftlich-chemischen Versuchsstation Görz, derzeit in Linz, im Jahre 1915.

9059. Rojahn, C. A. Die Übertragung der Friedel-Craftsschen Ketonsynthese auf Pyrazole. Rostock 1916.

9060. Schär, Joh. Fr. Der soziale Handel. Berlin 1916.

9061. Schlegel, F. I. Chemische Erklärung des Farbenwechsels der Kobaltsalze und ihrer Lösungen. — II. Zur Halochromie hochmolekularer Anisole. Leipzig 1916.

9062. Schunke, W. Beiträge zur Kenntnis des Glutokyrin-β-sulfates. Leipzig 1916.

9063. Sieburg, E. Über Ester aromatischer Arsenverbindungen (der *p*-Benzarsinsäure) mit Amidosäuren und höheren Alkoholen. Rostock 1916.

9064. Spreckels, E. Zur Kenntnis dimolekularer Nitrile und deren Abkömmlinge. Erlangen 1915.

9065. Stapenhorst, J. Über Passivität. Münster 1916.

9066. Steinhäuser, E. Beiträge zur Kenntnis einiger Pyridinderivate. Erlangen 1915.

9067. Stoepel, P. Über Berberrubin. Bonn 1915.

9068. Thierry, G. de. Schiffahrt und Hafenbau. Berlin 1916.

9069. Tsakalotos, D. E. Jacobus Henricus van't Hoff. Athen 1915.

9070. Tschirch, A. Kriegs-Chemie. Bern 1915.

9071. Verein Deutscher Chemiker. 28. Hauptversammlung. Berlin 1915.

9072. Vetter, R. Beiträge zur Kenntnis der analytischen Eigenschaften der Kohlenstoffmodifikationen und orientierende Versuche über ihre Entstehungsbedingungen. Berlin 1916.

9073. Vilter, F. W. Über den Zerfall des Jodmethylates des Iminopyrins bei der trocknen Destillation und über das Imino-pyramidon. Rostock 1916.

9074. Wachtsmuth, F. Die islamischen Backsteinformen der Profanbauten im Irak. Berlin 1915.

9075. Warunis, Th. St. Anastasios C. Christomanos. Athen 1916.

Kat.-Nummer.

9076. Weber, R. Untersuchungen über Kondensationen von Aminophenolen und Derivaten mit Antipyrinchlorid. Rostock 1916.

9077. Willing, A. Über die Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf die Halogenide des Selens. Marburg 1914.

9078. Zappi, E v. Procedimiento General para la Preparacion del Acido Cloroplatinico. Buenos Aires 1915.

9079. Zappi, E. v. Sobre la Hidrogenacion de la Piridina. Buenos Aires 1915.

9080. Zawidzki, J. Studien zur chemischen Dynamik autokatalytischer Prozesse: I. Kinetische Theorie der Autokatalyse und ihre experimentelle Prüfung. Krakau 1916.

9081. Zawidzki, J. und Staronka, W. Studien zur chemischen Dynamik autokatalytischer Prozesse: II. Geschwindigkeit der Isomerisation des Phosphorigsäure-triäthylesters. Krakau 1916.

9082. Zawidzki, J. und Zaykowski, J. Studien zur chemischen Dynamik autokatalytischer Prozesse: III. Über die Verseifungsgeschwindigkeit des methylschwefelsauren Kaliums. Krakau 1916.

W. Marckwald,
Bibliothekar.

Geschäftsordnung

für die

Bibliothek

der

Deutschen Chemischen Gesellschaft.

(Vorstandsbeschluß vom 12. November 1913.)

§ 1. Die Bibliothek, Sigismundstr. 4 II, ist Donnerstag von 10—2 Uhr, an den übrigen Wochentagen von 2—7 Uhr, an Sitzungstagen bis 8 Uhr geöffnet*). Vom 15.—31. August bleibt die Bibliothek geschlossen; während des September ist sie an allen Wochentagen von 10—2 Uhr geöffnet**).

§ 2. Für jedes aus der Bibliothek entnommene Buch etc. ist eine Quittung zu hinterlegen.

§ 3. Auswärtige Mitglieder haben die aus der Übersendung der Bücher an sie entstehenden Kosten zu tragen.

§ 4. Ein Mitglied darf ohne besondere Genehmigung des Bibliothekars im ganzen nie mehr als 6 Bände aus der Bibliothek entnehmen.

§ 5. Zeitschriften und Nachschlagewerke dürfen nur im Lesezimmer benutzt, aber nicht verliehen werden.

§ 6. Die entnommenen Bücher müssen spätestens nach 4 Wochen wieder abgeliefert werden; der Bibliothekar hat jedoch das Recht, diesen Termin zu verlängern, falls die Bücher nicht anderweitig bestellt worden sind.

§ 7. Wer Bücher ohne Genehmigung des Bibliothekars über die vorgeschriebene Zeit hinaus behält, zahlt pro Buch für jede angefangene Woche 50 Pf. Strafe in die Kasse der Bibliothek. Er verliert bis zur Erlegung der Strafe und Rückgabe des Buches das Recht, die Bibliothek zu benutzen.

§ 8. Wer ein Buch verliert, beschädigt, beschmutzt oder durch Striche resp. Einzeichnungen entstellt, hat es zu ersetzen, oder die Ersatz- resp. Reparaturkosten zu tragen.

§ 9. Behufs Revision und Ordnung der Bibliothek kann der Bibliothekar ein- bis zweimal im Jahre sämtliche Bücher einfordern und die Bücherausgabe für eine gewisse Zeit (bis zu 8 Tagen) sistieren.

---

*) Laut Vorstandsbeschluß vom 11. Oktober 1915 sind die Bibliotheksstunden für die Dauer des Krieges wie folgt festgesetzt: Donnerstag von 10—1 Uhr, an den übrigen Wochentagen von 1—6 Uhr, an Sitzungstagen von 1—8 Uhr.

**) Auswärtigen Mitgliedern, die vorübergehend in Berlin anwesend sind, wird nach Möglichkeit Gelegenheit gegeben, die Bibliothek auch zu anderen Stunden zu benutzen. Anmeldungen hierfür in der Geschäftsstelle.

Berichtigungen.

Erläuterung. Die Zeile, in welcher die Berichtigung einzutragen ist, wird durch ihre vertikale Entfernung in Millimetern von dem unter der Seitenzahl befindlichen Strich angegeben. Bei komplizierten Formeln ist der Ort der einzutragenden Berichtigung außerdem durch Angabe seiner Entfernung in Millimetern vom linken Rand des Textes noch näher bezeichnet.

Die mit einem * versehenen Berichtigungen sind bereits früher in den Berichtigungs-Verzeichnissen der einzelnen Hefte mitgeteilt worden.

Jahrg. **45**, Heft 18, S. 3849, 94 mm v. o. füge unt. »Adressen« ein:
— für H. Wichelhaus **1** 171.

» **45**, » 18, S. 3973, 172 mm v. o. ist einzufügen bei **$C_7H_7ON_3$**:
Amino-5-oxy-2-benzimidazol, Diazotier. u. Kuppel. mit Naphthol-2- u. Amino-8-naphthol-1-disulfonsäure-3.6 **1** 3239, 3255.

» **46**, » 18, S. 4252, 177 mm v. o. ist einzufügen:
$C_4H_4O_4N_2$ α-Diazo-äthan-α, β-dicarbonsäure (Diazo-bernsteinsäure). — Dimethylester, Kondensat. mit Fumarsäure-ester **1** 221.

» **46**, » 18, S. 4336, 153 mm v. o. lies: »(α-[Methyl-3-chlor-6-phenyl]-*n*-propylchlorid)« statt »(γ-[Dichlor-2.5-phenyl]-*n*-propylchlorid)«.

» **47**, » 19, S. 3589, 6 mm v. o. lies: »Diamino-2.4-« statt »Diamino-1.3«.

* » **48**, » 10, » 1041, 28 » v. o. lies: Di-(*p*-amino-phenyl-»imesatyl«) statt »isematyl«.

» **48**, » 18, » 2188, 53 » v. o. lies: »B.« statt »photochem. B.«.

» **48**, » 18, » 2189, 185 mm v. o. lies: »Pt-Salz« statt »Au-Salz«.

» **48**, » 18, » 2287, 185 » v. o. ist einzufügen:
$C_{19}H_{38}O_6N_2$ Verb. $C_{19}H_{38}O_6N_2$, B. aus Diaceton-alkamin-[äthyl-urethan] u. Formaldehyd, E., A. **2** 1983.

» **49**, » 1, S. 107, 108 mm v. o lies: »Hypaphorin« statt »Heptaph[illegible]n«.

» **49**, » 1, » 164, 108 mm v. o. lies:
»$C_8H_{12}NO.OH$« statt »$C_5H_{12}NO.OH$«,
»$C_8H_{12}BrN(OH)_2$« » »$C_5H_{12}BrN(OH)_2$«;
133 mm v. o. lies:
»$C_8H_{13}N(OH)_2$« statt »$C_5H_{13}N(OH)_2$«.

» **49**, » 1, S. 283, 139 mm v. o. lies: »$C_{14}H_{12}N_2O_2$« statt »$C_{14}H_{10}N_2O_2$«.

Jahrg. 49, Heft 2/3, S. 246, 40 mm v. o. lies: »$C_{12}H_{14}O_6N_2As_2$« statt »$C_{12}H_{14}O_6As_2$«.

» 49, » 2/3, » 323, 110 » v. o. lies: »Benzolazo-phenyl-formaldoxim« statt »Benzolazo-formaldoxim«.

» 49, » 2/3, » 338, 8 » v. o. lies: »$C_{16}H_{18}TeJ_2$« statt »$C_{10}H_{18}TeJ_2$«.

» 49, » 2/3, » 346, 67 » v. o. lies: »$C_{18}H_{22}Te$« statt »$C_{18}H_{22}$«.

* » 49, » 4/5, » 446, 110 » v. o. lies: »Heinrich« statt »Gustav«.

» 49, » 6/7, » 698, 112 » v. o. lies: »$C_{18}H_{24}ON_2$« statt »$C_{18}H_{24}ON_3$«.

» 49, » 8/9, » 959, 6 » v. o. lies: »(VI.)« statt »(IV.)«.

» 49, » 8/9, » 963, 10 » v. o. lies: »$C_{10}H_{10}O_2S$« statt »$C_9H_{10}O_2S$«;

39 » v. o. lies: »$C_{20}H_{16}O_4S_2$« statt »$C_{20}H_{16}O_2S_2$«.

» 49, » 8/9, » 982, 24 » v. o. lies: »$C_{37}H_{44}O_6N_2Cl_2$« statt »$C_{37}H_{44}O_6N_2Cl$«.

» 49, » 8/9, » 982, 986 u. 989, 178 mm v. o. in den Anmerkk. lies: »B. 49« statt »B. 48«.

» 49, » 8/9, » 1069, 100 mm v. o. u. 60 mm vom link. Rand lies: »$C_8H_8OCl_2$« statt »$C_8H_8O_2Cl_2$«.

» 49, » 8/9, » 1069, 100 » v. o. u. 60 mm vom link. Rand lies: »$C_{22}H_{16}O_2N_3Cl$« statt $C_{22}H_{17}O_2N_3Cl$«.

» 49, » 8/9, » 1135, 32 » v. o. lies: »53—55°« statt »53—65°«.

* » 49, » 8/9, » 1149, 122 » v. o. lies: »Proteus vulgaris« statt »Proteus vulguris«.

* » 49, » 8/9, » 1182, 173 » v. o. lies: $NH_2.OH, H_2SO_4$» + $2NH_3$« statt ... » + NH_3«.

» 49, » 10, » 1260, 48 » v. o. lies: »$C_{10}H_8O_4$« statt »$C_{10}H_8O_2$«.

» 49, » 10, » 1272, 8 » v. o. lies: »$Cl.C_6H_4.C(CH_3)(OH).CH_2.CO_2C_2H_5$« statt »$Cl.C_6H_4.CH(OH).CH_2.CO_2C_2H_5$«.

» 49, » 10, » 1272, 48 mm v. o. lies: »$Cl.C_6H_4.C(CH_3)(OH).CH_2.CO_2H$« statt »$Cl.C_6H_4.CH(OH).CH_2.CO_2H$«.

» 49, » 10, » 1277, 18 mm v. o. lies: »$C_{11}H_{12}O_3N_4$« statt »$C_{10}H_{12}O_3N_4$«.

» 49, » 10, » 1371, 94 » v. o. lies: »Säureäthern« statt »Säureestern«.

» 49, » 10, » 1489, 7 » v. o. lies: »$(CH_3)^1(OH)_2^{2.3}C_6H_3$« statt »$(CH)_3^1(OH)^2C_6H_3$«.

» 49, » 11/12, » 1550, 30 » v. o. lies: »$C_6H_{16}Pb$« statt »C_6H_{16}«.

* » 49, » 13, » 1753, 32 » v. o. lies: »Conway« statt »Conwenz.«

* » 49, » 13, » 1755, 90 » v. o. lies: »Tscherniac« statt »Tscherniae«.

* » 49, » 13, » 1756, 11 » v. o. lies: »Brunner« statt »Brauner«.

*Jahrg. 49, Heft 13, S. 1761, 69 mm v. o. lies: »Ferrocyankalium« statt »Ferricyankalium«.

» 49, » 13, » 1772, 107 » v. o. lies: »Privatdozenten« statt »Proviatdozenten«.

» 49, » 13, » 1787, 123 » v. o. lies: »der Staaten« statt »des Staates«.

» 49, » 13, » 1792, 157 » v. o. lies: »Geistes« statt »gentes«.

» 49, » 13, » 1792, 165 » v. o. lies: »stehen« statt »sterben«.

» 49, » 13, » 1796, 107 » v. o. lies: »desAlters« statt »derAlten«.

» 49, 13, » 1805, 39 » v. o. ist das Wort »halbe« unter Semidin statt unter Diphenylamin zu setzen.

» 49, 13, » 1805, 90 » v. o. lies: »es« statt »er«.

» 49, » 13, » 1816, 58 » v. o. lies: »Azo-*p*-tolin« statt »Azo-*p*-toluidin«.

» 49, » 13, » 2041, 91 » v. o. lies: »*μ*, *N*, *N'*-Trimethyl benzimidazolinol« statt »*μ*, *v*-Trimethyl-benzimidazolinol«.

» 49, » 13, » 2048, 142 » v. o. lies: »Dibenzoyl-diindolyl« statt »Diindolyl«.

» 49, » 13, » 2106, 165 » v. o. lies: »*α*-Oxyhydrindon-diphenyl-carbaminsäureester« statt »*α*-Hydrindon-diphenyl-carbaminsäureester«.

» 49, » 13, » 2113, 117 mm v. o. lies: »$C_{14}H_{17}O_2N(CH_3)_3.OH$« statt »$C_{14}H_{17}O_2N(CH)_3.OH$«.

» 49, » 14, » 2265, 83 » v. o. lies: »Brom-nitro-diphenylmethan« statt »Chlor-nitro-diphenylmethan«.

» 49, » 14, » 2389, 65 » v. o. lies: »*para*«- statt »*ortho*«-Derivate.

» 49, » 14, » 2391, 36 » v. o. lies: »Phenyl-*p*-tolyl-äthan« statt »Phenyl-*p*-tolyl-methan«.

» 49, » 14, » 2406, 137 » v. o. lies: »1.5109« statt »1.5009«.

49, » 14, » 2408, 62 u. 128 mm v. o. lies: »$C_{11}H_{17}ONCl_2$« statt »$C_{11}H_{19}ONCl_2$«.

» 49, » 15/16, » 2493, 58 mm v. o. lies: »(Formel II.)« statt »(Formel III.)«.

» 49, » 15/16, » 2601, 140 » v. o. lies unter der Formel:

$\frac{CH_3}{CN}$ >N.⟨ ⟩.CH_2.⟨ ⟩.N< $\frac{CH_3}{H}$

»IVb« statt »VIb«.

» 49, » 15/16, » 2661, 12 mm v. o. lies: »$C_{16}H_{14}O(:N.CH_3)(OCH_3).N(CH_3)_2$« statt »$C_{16}H_{14}(:N.CH_3)(OCH_3).N(CH_3)_2$«.

» 49, » 18, » 2866, 39 mm v. o. lies: »[Bis-(*γ*-thio-pyrano)-*2'.3'*]-*1.2,3.4*-benzol« statt »[Bis-(*γ*-thio-pyrano)-*2'.3'*]-*2.1,4.3*-benzol«.

Buchdruckerei A. W. Schade, Berlin N., Schulzendorfer Str. 26